UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Propriedades ópticas da tetrapiridilporfirina

USP/IFSC/SBI
ok
8-2-001444

Amilton de Matos Teixeira

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências: Física Básica.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Carlos Zilio

São Carlos – SP

2002

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

Teixeira, Amilton de Matos

"Propriedades ópticas da tetrapiridilporfirina"/ Amilton de Matos Teixeira – São Carlos, 2002

Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2002 – páginas: 66
Área: Física Básica
Prof. Dr. Sergio Carlos Zilio

1. Tetrapiridilporfirina, 2. Espalhamento hiper-rayleigh, 3. Varredura Z computacionais

I. Título

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos

Caixa Postal 369
13560-970 São Carlos, SP
Av. Trabalhador São-carlense, 400,
13566-590 São Carlos, SP

Fone/Fax 16 273 9777
www.if.sc.usp.br
wladerez@if.sc.usp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE AMILTON DE MATOS TEIXEIRA, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA, ÁREA DE CONCENTRAÇÃO FÍSICA BÁSICA, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 17/04/2002.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. SERGIO CARLOS ZILIO(Orientador) – IFSC/USP

Prof. Dr. OSVALDO NOVAIS DE OLIVEIRA JÚNIOR – IFSC/USP

Prof. Dr. MARCELO HENRIQUE GEHLEN – IQSC/USP

"Deus disse: 'Faça-se a luz!' E a luz foi feita"

Gênesis 1, 3

Agradeço em primeiro lugar a Jesus Cristo pelas graças recebidas, e aos meus pais, João e Iraci pelo amor que tem aos seus filhos.

Agradecimentos

- Ao Prof. Sérgio Carlos Zilio, por ter me aceitado no grupo de Óptica Não Linear, pela orientação e pelo apoio.
- Ao Alzir Batista e Luiz Dinelli do Depto. de Química da UFSCar por terem fornecido a porfirina TPyP.
- Ao Joatan por ter sido meu co-orientador e por ter me auxiliado sempre que eu precisei.
- Ao Prof. Cleber e ao Newton pelas suas relevantes contruições nas etapas finais deste trabalho.
- Aos meus outros colegas do Laboratório de Óptica Não Linear: Leonardo, Lino e Paulo pelo companheirismo e pelos esclarecimentos.
- A todos os meus colegas do Grupo de Óptica pela amizade.
- Aos professores, Guo-Qiang Hai, José Fernando Fontanari, Reginaldo de Jesus Napolitano e Valter Luiz Líbero pelo que aprendi nas disciplinas que ministraram.
- Ao Jairo pelo programa de automatização do experimento de HRS.
- Ao Marcelo da eletrônica pelo motor de passo.
- Aos técnicos da oficina do IFSC pelos bons serviços prestados.
- Aos técnicos da oficina de óptica do IFSC pela presteza nos serviços.
- Às secretárias do grupo: Gláucia e Isabel pela competência.
- A Wladerez e a Samira pela disposição em bem servir.
- Às funcionárias da biblioteca do IFSC por serem tão gentis e eficientes.
- Aos professores Carlos Alberto dos Santos e Moni Behar por terem sido meus orientadores durante a iniciação científica na UFRGS.
- Às professoras Ruth Schneider e Victória Hercovicz do IF/UFRGS pelas excelentes professoras que são.
- À CNPq e à FAPESP pelo apoio financeiro.
- Ao meu grande amor Maria Laura Hadad Ducatti, por fazer parte da minha vida e aos seus pais, Hélcio e Marta pelo apoio que recebi deles..
- A todas as pessoas que, de uma forma ou de outra, contribuíram para a realização deste trabalho.

Sumário

Lista de figuras I

Lista de Tabelas IV

Resumo V

Abstract VI

Introdução 1

Referências bibliográficas 3

1. Fundamentos de óptica não linear 4

1.1– Introdução 4

1.2- Equação da onda num meio não linear 4

1.3- Descrição de efeitos não lineares 6

1.4 - Modelo do oscilador não harmônico 8

1.5 – Não linearidades ópticas de compostos orgânicos 11

1.5.1 – Ligações σ e π 12

1.5.2 – Não linearidades moleculares 14

1.6 – Efeito Kerr óptico e automodulação de fase 15

Referências bibliográficas 17

2. Caracterização óptica linear da tetrapiridilporfirina 19

2.1- Introdução 19

2.2- Caracterização óptica linear 20

Referências bibliográficas 24

3. Técnicas de medida da primeira hiperpolarizabilidade 26

3.1 – Introdução 26

3.2 – EFISH (geração do segundo harmônico por indução de campo elétrico externo) 27

3.3 – Espalhamento Hiper-Rayleigh (HRS) 30

3.4 – Montagem experimental 37

3.5 – Resultados e discussão 39

Referências bibliográficas 43

4. A técnica de varredura Z 44

4.1- Introdução 44

4.2- Montagem experimental 45

4.3- Aspectos teóricos da VZ 48

4.3.1 - Refração não linear 48

4.3.2- Absorção não linear 52

4.4- Absorção saturada e absorção saturada reversa (ASR) 53

4.5- A técnica de VZ com trem de pulsos (VZTP) 55

4.5.1- Análise teórica e aparato experimental 57

4.6 – Análise e discussão dos resultados 59

Referências bibliográficas 63

5. Conclusões e perpectivas 64

Referências bibliográficas 66

Lista de figuras

Fig. 1.1 – Ilustração do processo de geração de segundo harmônico.....8

Fig. 1.2 - A linha cheia representa o potencial de um meio não centrossimétrico, enquanto a linha tracejada corresponde a um potencial harmônico.....9

Fig. 1.3 - Ligação tripla entre dois átomos de carbono apresentando hibridização sp. A ligação σ é na direção internuclear e os orbitais $2p_z$ e $2p_x$ se sobrepõe lateralmente formando duas ligações π. Quando há ligações múltiplas entre os átomos de carbono apenas uma delas é σ.....13

Fig. 1.4 – Separação de cargas numa molécula conjugada: com a incidência de luz a molécula passa de seu estado fundamental (a) para seu primeiro estado excitado (b).....13

Fig. 1.5 – Duas moléculas conjugadas: (a) , hexatrieno e (b), benzeno. Em tais estruturas os elétrons π podem se mover ao longo da molécula.....14

Fig. 1.6 - Representação esquemática da molécula de PNA (p-nitroanilina). Pode ser vista como uma molécula de benzeno cuja simetria foi quebrada com a introdução de um grupo doador (NH_2) e de um aceitador (NO_2).....15

Fig. 1.7 – Ilustração dos efeitos de auto-focalização e auto-desfocalização dependentes do sinal da não linearidade refrativa n_2.....17

Figura 2.1 – Fórmula estrutural da tetrapiridilporfirina.....20

Figura 2.2 – Espectro de absorção da amostra TPyP dissolvida na mistura clorofórmio/metanol.....22

Figura 2.3 – Espectro de absorção da CoTPyP dissolvida na mistura clorofórmio/metanol.....22

Figura 2.4 – Espectro de fluorescência da amostra de TPyP em clorofórmio, para excitação em 532 nm.....23

Figura 2.5 – Medida do tempo de vida de fluorescência, para excitação em 532 nm. O tempo de vida obtido pelo ajuste com uma exponencial foi de 8,0 ns. A linha vermelha é o ajuste do decaimento exponencial.....24

Fig. 3.1 - Características da cubeta utilizada no EFISH. O vidro tem aproximadamente 3 mm de espessura e 1 cm de comprimento. A região do líquido tem de 1mm a 2 mm e os eletrodos são grandes o suficiente para garantir a uniformidade do campo estático nesta região. A cubeta é transladada na direção x para que as franjas sejam observadas.....28

Fig. 3.2– Relação entre o sistema de coordenadas moleculares ξ, η, ζ e o sistema coordenadas do laboratório x, y, z para uma molécula não-linear típica (PNA).....30

Fig. 3.3 – Montagem experimental do HRS. Usamos um feixe de laser pulsado de 10 ns de duração com taxa de repetição de 10 Hz e $\lambda = 1064\ nm$. PMT é a fotomultiplicadora. LB é a lâmina birrefringente. MP é o motor de passo. CA é a calcita. LV é um divisor de feixe. DR é o detetor de referência. L1, L2, L3 e L4 são lentes. F1 é um filtro passa-baixo. CF é uma associação de filtros que transmite preferencialmente luz em 532 nm.....38

Fig. 3.4 – Sinal de HRS do PNA com concentração de 3.7×10^{19} moléculas/cm^3. A curva vermelha é o ajuste dos pontos experimentais.....40

Fig. 3.5 – Sinal de HRS de PNA vs Concentração.....41

Fig. 3.6 – Sinal de HRS da TPyP vs intensidade da luz incidente. A concentração desta amostra foi de 1.1×10^{16} moléculas/cm^3. A curva em vermelho é o ajuste.....41

Fig. 3.7 – Sinal de HRS da TPyP vs concentração.....42

Fig. 4.1 – Montagem experimental da técnica de varredura Z.....45

Figura 4.2- Automodulação de fase provocando efeito de lente convergente devido a $n_2 > 0$. Em a) a amostra está longe do foco e por isso não altera a fase do feixe. Quando se aproxima do foco pela esquerda (caso b) é induzida uma divergência na abertura. Em c) a amostra está no lado de +z e induz uma convergência do feixe na abertura.....46

Fig. 4.3 – Simulação ilustrativa do comportamento da transmitância normalizada ao longo da posição relativa z/z_0. A curva vermelha corresponde a um meio com $n_2 < 0$ e a preta está relacionada ao caso em que $n_2 > 0$.....47

Fig. 4.4 – Simulação teórica de uma VZ apresentando efeitos de absorção e refração não lineares. A curva (a) representa a medida com abertura finita ($S < 1$), a medida sem abertura ($S = 1$) é representada pela curva (b), enquanto que a curva (c) é a razão entre as curvas (a) e (b) contendo apenas o efeito refrativo.....53

Fig. 4.5 – Sistema de níveis simplificado para ilustras os efeitos de absorção saturada e absorção saturada reversa.....54

Fig. 4.6 – Envoltória Q-switched/modelocked do laser de Nd:YAG.....55

Fig. 4.7 – Simulação dos efeitos rápidos e cumulativos sobre o trem de pulsos.....56

Fig. 4.8 – Ilustração do perfil temporal do trem de pulsos truncado.....58

Fig. 4.9 – Montagem experimental da técnica de VZTP. Com a célula Pockels ligada obtém-se o trem de pulsos truncado.....59

Fig. 4.10 – Transmitância normalizada para um trem de pulsos evidenciando efeito acumulativo e absorção saturada reversa. A linha contínua é o ajuste teórico do modelo de cinco níveis.....60

Fig. 4.11 – Diagrama de níveis usado no modelo teórico para simular os resultados experimentais. W_{01} é a taxa de bombeio de estado fundamental para o estado excitado; τ_{10} é o tempo de relaxação do primeiro estado excitado singleto para o estado fundamental e τ_{isc} é o tempo de relaxação do primeiro estado excitado para o primeiro estado excitado tripleto.....61

Lista de tabelas

Tabela 4.1 - Valores dos parâmetros espectroscópicos obtidos através das medidas de absorbância e dos ajustes das medidas de absorção não linear utilizando VZTP.....62

Resumo

Neste trabalho, estudamos as propriedade ópticas da tetrapiridilporfirina (TPyP), usando clorofórmio como solvente. Para a caracterização óptica linear foram medidos os espectros de fluorescência e absorbância, tendo este último nos permitido determinar a seção de choque para o estado fundamental com radiação incidente em 532 nm. Usamos a técnica de varredura Z com trem de pulsos (VZTP) para medirmos a absorção não linear da TPyP, em 532 nm, e determinamos, através de um modelo fenomenológico de cinco níveis, vários parâmetros espectroscópicos tais como seções de choques e tempos de vida dos estados. Além disso, com a utilização da técnica de espalhamento hiper-Rayleigh (HRS) medimos a primeira hiperpolarizabilidade da TPyP, dissolvida em clorofórmio em 1064 nm usando, como material de referência, a p-nitroanilina (PNA), diluída em metanol.

Abstract

This work reports on the optical properties of the tetrakis(pyridil)porphyrin (TPyP). In order to perform the linear optical characterization, fluorescence and absorbance spectra were obtained, where the latter allowed the determination of the cross-section for the ground state with incident radiation at $\lambda = 532$ nm. We used the Z-scan tecnique with pulse trains (ZSPT) to measure the nonlinear absorption of TPyP, at 532 nm, and we managed to determine, through a phenomenological five levels model, several spectroscopic parameters such as cross-sections and lifetime of the states. Moreover, we measured the first hyperpolarizability of TPyP dissolved in chloroform, at $\lambda = 1064$ nm, using the Hyper-Rayleigh scattering (HRS) technique. The reference material used for HRS measurements was p-nitroaniline (PNA) dissolved in methanol.

Introdução

O desenvolvimento de vários tipos de lasers iniciado em 1960 promoveu uma revolução tanto no aspecto tecnológico quanto científico. O laser tem sido usado intensivamente nas mais diversas áreas, desde a medicina e odontologia até a metalurgia e a informática. Muitas pesquisas em andamento tentam desenvolver dispositivos que, ao invés de usarem o movimento dos elétrons como base de seu funcionamento, como faz a eletrônica, usam a luz. Essa nova frente tecnológica é conhecida por fotônica [1]. Esse interesse vem da necessidade premente de se construir dispositivos cada vez mais rápidos, miniaturizados e com grande capacidade de processamento e transmissão de informações.

Isso tudo só foi possível devido à nova área científica que surgiu com o laser: a óptica não linear. A óptica não linear estuda os efeitos não lineares de materiais como, por exemplo, a resposta destes aos intensos campos eletromagnéticos gerados pelo laser. Como veremos ao longo deste trabalho, efeitos não lineares são aqueles gerados pela dependência não linear da polarização do material com a magnitude do campo elétrico aplicado. Desta forma, evidenciam-se efeitos não lineares tais como geração de harmônicos, absorção multifotônica, efeito Kerr óptico, amplificação paramétrica etc. Isto se tornou possível com materiais como o $NH_4H_2PO_4$ (ADP) e o KH_2PO_4 (KDP), que foram os primeiros cristais utilizados para a conversão de freqüência em dispositivos eletroópticos. Com o tempo, veio a necessidade de se obter materiais com características específicas tais como, alta não linearidade, maior transparência em certas regiões do espectro etc. Surgiram então cristais como o $KTiOPO_4$ (KTP), que é de especial interesse para geração de segundo harmônico. Podemos citar também cristais como o BaB_2O_4 (BBO), LiB_3O_5 (LBO) os quais possuem uma eficiência em torno de 65% para a geração do segundo harmônico.

Os cristais aos quais nos referimos acima são inorgânicos e possuem alta não linearidade. Porém, apresentam algumas desvantagens por terem elevado índice de refração, o que causa perdas em acoplamentos com outros dispositivos como fibras ópticas, além de serem de custo elevado. Desta forma, surgiu o interesse em se desenvolver materiais orgânicos com propriedades não lineares tais que aplicações em fotônica possam ser implementadas [2, 3].

Dentre os materiais orgânicos de interesse em óptica não linear, destacamos as porfirinas e metaloporfirinas. As porfirinas têm sido utilizadas na Terapia Fotodinâmica (PDT – *Photodynamic Therapy*), que se constitui num importante tratamento contra lesões cancerosas. No PDT, uma substância derivada da porfirina é injetada no paciente e depois de um certo tempo passa a se concentrar preferencialmente nas regiões cancerosas. Através da incidência de luz de comprimento de onda adequado a porfirina é levada ao estado tripleto, quando então transfere energia ao oxigênio tripleto levando-o ao estado singleto. O oxigênio singleto é altamente reativo e provoca a destruição da membrana plasmática das células cancerosas e até mesmo de suas organelas. Acredita-se que este seja o principal processo responsável pela eficácia do PDT [4, 5]. Tem-se investigado também a utilização dessas moléculas como limitadores ópticos [6]. Além do interesse nas atuais e futuras aplicações com este tipo de material, é desejável, sob o ponto de vista da ciência básica, a caracterização óptica das porfirinas e metaloporfirinas. Neste trabalho, vamos lidar com a tetrapiridilporfirina, ou porfirina base livre como é comumente denominada. Faremos sua caracterização óptica através de medidas de absorção linear, fluorescência, varredura-Z com trem de pulsos e espalhamento Hiper-Rayleigh.

No primeiro capítulo desta dissertação, exporemos os fundamentos da óptica não linear, de maneira que possamos entender os aspectos básicos sem nos determos em cálculos tensoriais complexos. Uma abordagem mais aprofundada sobre o assunto pode ser encontrada nas referências [7] e [8]. O Capítulo 2 trata das porfirinas de modo geral e mais especificamente da tetrapiridilporfirina (TPyP). Medidas de absorção linear e fluorescência desta molécula são apresentadas. Os dados obtidos nesse capítulo serão utilizados para análise dos dados do espalhamento Hiper-Rayleigh (HRS) e da Varredura-Z com trem de pulsos (VZTP). A técnica de HRS é descrita no Capítulo 3 e o

valor da primeira hiperpolarizabilidade, β, da TPyP é determinado. A técnica de VZTP é apresentada no Capítulo 4. Os dados experimentais permitiram determinar valores de seções de choque e de tempos de relaxação, através da utilização de um diagrama de cinco níveis de energia. Finalmente, no Capítulo 5 recapitulamos os resultados obtidos pelas diversas técnicas utilizadas e buscamos traçar perspectivas sobre estudos adicionais da TPyP e de outras porfirinas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] P. N. Prasad e D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, Wiley-Interscience, New York, (1991).

[2] J. J. Rodrigues Jr., *Crescimento e caracterização óptica de cristais de L-Treonina e L-Lisina • HCl.* Dissertação apresentada ao IFSC/USP (1999).

[3] L. D. Boni, *Propriedades ópticas de tetrâmeros de anilina em solução.* Dissertação de mestrado apresentada ao IFSC/USP (2000).

[4] Dougherty, T. J., *Yearly Review – Photodynamic Therapy*, Photochemistry and Photobiology, Vol. **58**, No. 6, pp. 895-900 (1993).

[5] Oleinick, N. L. and Evans, H. H., *The Photobiology of Photodynamic Therapy: Cellular Targets and Mechanisms*, Radiation Research **150** (Suppl.), pp. 146-156 (1998).

[6] N. M. Barbosa Neto, *Limitação óptica em complexos de porfirina e metaloporfirina.* Dissertação de mestrado apresentado ao IFSC/USP (2001).

[7] N. Bloemberg, *Nonlinear Optics,* W. A. Benjamin Inc. Publishers, New York, (1965).

[8] A. Yariv, *Quantum Electronics,* John Wiley and Sons Inc., New York, (1967).

Capítulo 1

Fundamentos de óptica não linear

1.1 - Introdução

A óptica não linear envolve o estudo da interação de luz com a matéria de modo que a reposta é não linear com a intensidade do campo aplicado. Esta área se estabeleceu com a descoberta da geração do segundo harmônico de campos eletromagnéticos ópticos, realizada por Franken *et al.* em 1961 [1], logo após o advento do laser em 1960. Interações não lineares dão origem a vários efeitos, tais como geração de segundo harmônico, soma e diferença de freqüências, absorção multifotônica, efeito Kerr óptico entre outros [2]. Estes efeitos são a base da fotônica, que utiliza fótons para a aquisição, amarzenamento, transmissão e processamento de informação ao invés de elétrons como faz a eletrônica [3]. Dentre as classes de materiais para aplicação em óptica não linear, uma que desperta bastante interesse é a das moléculas orgânicas pela viabilidade da otimização de suas propriedades ópticas.

1.2- Equação da onda num meio não linear

É comum descrever a ótica não linear expressando-se a polarização em termos da amplitude do campo aplicado. O motivo é que uma polarização variando com o tempo pode atuar como fonte de novas componentes do campo eletromagnético. Consideremos

as equações de Maxwell para o caso de um material não magnético e não absorvedor, em que não há cargas e correntes livres [4]:

$$\nabla \bullet \mathbf{D} = 0 \tag{1.1}$$

$$\nabla \bullet \mathbf{B} = 0 \tag{1.2}$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \tag{1.3}$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \tag{1.4}$$

onde **E** e **B** são respectivamente os campos elétrico e magnético, **H** é o campo indução magnética .

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \tag{1.5}$$

é o vetor deslocamento elétrico.

Nessa última equação, a polarização **P** tem dependência não linear com **E**. Assim, podemos escrever:

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{NL} \tag{1.6}$$

onde $\mathbf{P}^{(1)}$ e $\mathbf{P}^{NL}$ são as partes linear e não linear de P, respectivamente. Analogamente temos:

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}^{(1)} + \mathbf{P}^{NL} \tag{1.7}$$

A contribuição linear do vetor deslocamento, $\mathbf{D}^{(1)}$, relaciona-se com o campo elétrico **E** através da constante de permissividade do meio. No caso de um meio isotrópico temos:

$$\mathbf{D} = \varepsilon^{(1)}\mathbf{E} \tag{1.8}$$

Para um meio anisotrópico **D** e **E** se relacionam através do tensor de permissividade do meio, ε [5]. No entanto, para simplificar a análise, nos restringiremos ao caso isotrópico.

Derivando a equação da onda da forma usual [2] chegamos a:

$$\nabla^2\mathbf{E} - \frac{n^2}{c^2}\frac{\partial^2\mathbf{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2\mathbf{P}^{\mathrm{NL}}}{\partial t^2} \tag{1.9}$$

Essa é uma equação não homogênea e a polarização não linear age como fonte de radiação.

1.3 - Descrição de efeitos não lineares

Em óptica linear, onde se trabalha com baixas intensidades de luz, a resposta do meio é bem descrita como sendo linear com a amplitude do campo aplicado. Neste caso podemos escrever:

$$\mathbf{P}(t) = \varepsilon_0\chi^{(1)}\mathbf{E}(t) \tag{1.10}$$

onde P(t) é a polarização linear e $\chi^{(1)}$ é chamado de susceptibilidade linear, e descreve efeitos como refração e absorção lineares.

Em óptica não linear, como os campos são mais intensos, passam a ser importantes potências superiores de E(t). Assim sendo, esta expressão deve ser generalizada expandindo-se a polarização numa série de potências em E(t):

$$P(t) = \varepsilon_0\chi^{(1)}E(t) + \varepsilon_0\chi^{(2)}E^2(t) + \varepsilon_0\chi^{(3)}E^2(t) + \ldots \tag{1.11}$$

onde o caráter tensorial foi omitido para simplificar a análise. Cada parcela dessa soma descreve efeitos não lineares específicos. De fato, podemos rescrever a expressão acima como:

$$P(t) = P^{(1)}(t) + P^{(2)}(t) + P^{(3)}(t) + \ldots \tag{1.12}$$

onde

$$P^{(n)}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(n)} E(t)^n \tag{1.13}$$

é a polarização de ordem n.

Como um exemplo de interação óptica não linear, consideremos o processo da geração de segundo harmônico (GSH). Vamos usar o termo da expansão da polarização de segunda ordem para visualizarmos os efeitos que surgem ao se aplicar um campo eletromagnético de freqüência ω. Uma abordagem alternativa será vista na próxima seção. O campo eletromagnético do feixe laser pode ser escrito como:

$$E(t) = Ee^{-i\omega t} + c.c. \tag{1.14}$$

onde c.c. representa o complexo conjugado.

A polarização não linear de segunda ordem criada no material é dada por:

$$P^{(2)}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2(t) \tag{1.15}$$

Substituindo E(t) dado pela eq. (1.14) na expressão acima temos:

$$\mathbf{P}^{(2)}(t) = 2\varepsilon_0 \boldsymbol{\chi}^{(2)} \mathbf{E}\mathbf{E}^* + \varepsilon_0 \left(\boldsymbol{\chi}^{(2)} \mathbf{E}^2 e^{-2i\omega t} + c.c. \right) \tag{1.16}$$

Nota-se que a polarização de segunda ordem tem uma contribuição em 2ω, responsável pela geração do segundo harmônico, e outra em freqüência zero. Esta última contribuição não gera radiação eletromagnética, mas leva a um processo conhecido como retificação óptica na qual um campo elétrico estático é criado no material.

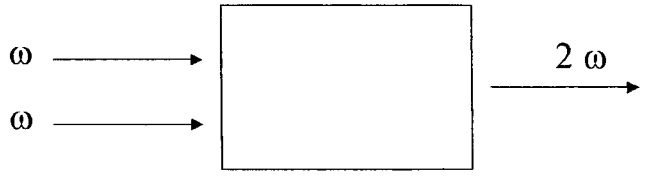

Fig. 1.1 – Ilustração do processo de geração de segundo harmônico.

1.4 - Modelo do oscilador não harmônico

Nesta seção vamos deduzir classicamente as expressões para a susceptibilidade até segunda ordem através do modelo do oscilador não harmônico, que basicamente descreve o movimento de um elétron ligado ao núcleo atômico. Esse modelo é adequado pois é uma boa aproximação para o potencial associado ao deslocamento da nuvem eletrônica de sua posição de equilíbrio ao redor do núcleo. O meio material é descrito como um conjunto de N osciladores independentes por unidade de volume. Suporemos que o potencial V(x) não possui simetria de inversão de modo que efeitos de segunda ordem não se anularão. Tomemos:

$$V(x) = \frac{1}{2} m\omega_0^2 x^2 + \frac{1}{3} max^3 \tag{1.17}$$

o qual é bastante conveniente por ser não harmônico, não centrossimétrico e permitir solução analítica da equação de movimento.

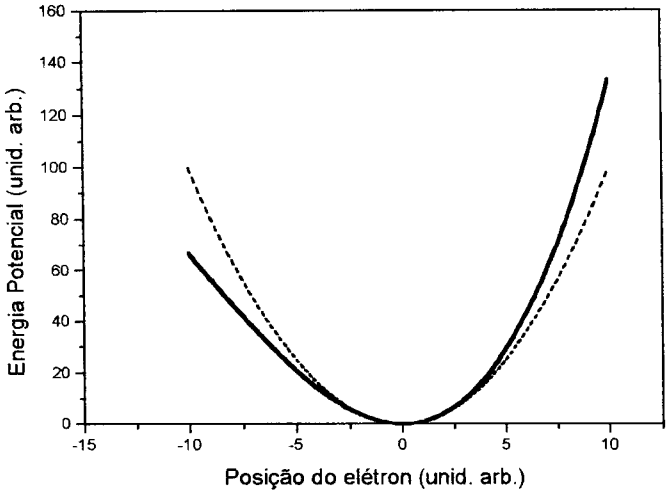

Fig. 1.2 - A linha cheia representa o potencial de um meio não centrossimétrico, enquanto a linha tracejada corresponde a um potencial harmônico.

A equação de movimento é dada por:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \Gamma\frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x + ax^2 = F \tag{1.18}$$

onde Γ é o coeficiente de amortecimento, e **a** é uma constante que caracteriza a não linearidade da resposta. O coeficiente Γ tem sua origem física na perda de energia pela carga **q** uma vez que esta é acelerada [4]. O fato de só existir uma freqüência de ressonância, ω_0, é um limitante para o modelo. Entretanto, é uma boa aproximação para os casos em que todas as freqüências ópticas são bem menores que a menor freqüência de ressonância eletrônica do material.

Consideremos a resposta do oscilador a um campo aplicado com freqüências ω_1 e ω_2:

$$F = \frac{q}{m}\left[E_1\left(e^{-\omega_1 t} + e^{i\omega_1 t}\right) + E_2\left(e^{-i\omega_2 t} + e^{i\omega_2 t}\right)\right] \tag{1.19}$$

O termo não harmônico ax^2 é suficientemente pequeno para que seja tratado como uma perturbação. Desta forma, as soluções para a equação de movimento podem ser escritas como uma soma de soluções particulares sucessivamente aproximadas:

$$x = x^{(1)} + x^{(2)} + x^{(3)} + \ldots \tag{1.20}$$

A polarização é dada por:

$$P = Nqx \tag{1.21}$$

e a solução de primeira ordem é obtida desconsiderando-se o termo não harmônico:

$$x^{(1)} = x^{(1)}(\omega_1) + x^{(1)}(\omega_2) + c.c. \tag{1.22}$$

Substituindo eq. (1.19) na eq. (1.18) obtemos:

$$x^{(1)}(\omega_i) = \frac{(q/m)E_i}{(\omega_0^2 - \omega_i^2 - i\omega_i\Gamma)} e^{-i\omega_i t} \tag{1.23}$$

onde i = 1 ou 2.

Para as soluções de segunda ordem aproxima-se ax^2 por $ax^{(1)2}$ na equação de movimento. Com isto obtêm-se contribuições com diferentes freqüências:

$$x^{(2)} = x^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) + x^{(2)}(\omega_1 - \omega_2) + x^{(2)}(2\omega_1) + x^{(2)}(2\omega_2) + x^{(2)}(0) + c.c. \tag{1.24}$$

Explicitando cada termo temos [5]:

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

$$x^{(2)}(\omega_1 \pm \omega_2) = \frac{-2a(q/m)^2 E_1 E_2}{(\omega_0^2 - \omega_1^2 - i\omega_1\Gamma)(\omega_0^2 - \omega_2^2 \mp i\omega_2\Gamma)} \times$$

$$\frac{1}{\left[\omega_0^2 - (\omega_1 \pm \omega_2)^2 - i(\omega_1 \pm \omega_2)\Gamma\right]} e^{-i(\omega_1 \pm \omega_2)t} \tag{1.25}$$

$$x^{(2)}(2\omega_i) = \frac{-a(q/m)^2 E_i^2}{(\omega_0^2 - \omega_i^2 - i\omega_i\Gamma)^2(\omega_0^2 - 4\omega_i^2 - 2i\omega_i\Gamma)} e^{-2i\omega t} \tag{1.26}$$

$$x^{(2)}(0) = -a\left(\frac{q}{m}\right)^2 \frac{1}{\omega_0^2}\left(\frac{1}{\omega_0^2 - \omega_1^2 - i\omega_1\Gamma} + \frac{1}{\omega_0^2 - \omega_2^2 - i\omega_2\Gamma}\right) \tag{1.27}$$

Através de sucessivas iterações é possível obtermos não linearidades de ordens superiores. Comparando-se as equações (1.13) e (1.21) pode-se obter diretamente as expressões para as susceptibilidades. Vemos que as polarizações devido à não harmonicidade do potencial geram ondas eletromagnéticas em freqüências $\omega_1 \pm \omega_2$, $2\omega_1$ e $2\omega_2$. O primeiro caso é chamado de geração de soma e diferença de freqüências e os dois últimos são conhecidos como geração de segundo harmônico.

1.5 – Não linearidades ópticas de compostos orgânicos

Sistemas orgânicos são constituídos de unidades moleculares que interagem fracamente entre si quando se encontram no regime diluído. Desta forma, as propriedades ópticas não lineares desses compostos orgânicos são determinadas pela deformação da nuvem eletrônica de cada uma dessas moléculas. Em outras palavras, as propriedades macroscópicas desses materiais são determinadas pelas propriedades dos constituintes microscópicos do sistema. No caso de compostos inorgânicos, as

propriedades ópticas não lineares são devidas, basicamente, às fortes interações entre as unidades que os constituem.

1.5.1 – Ligações σ e π

Os átomos de carbono são os principais constituintes de compostos orgânicos devido à sua versatilidade para formar ligações estáveis entre si e com outros elementos. O carbono pertence ao grupo IVA da tabela periódica, exibindo máxima valência e podendo formar quatro ligações covalentes envolvendo os orbitais 2s e 2p. Esses orbitais podem se sobrepor formando assim os orbitais híbridos sp^3, sp^2 e sp.

Os orbitais 2s e 2p quando combinados como quatro orbitais híbridos sp^3 podem formar quatro ligações diretas numa geometria tetraédrica. Eles têm esse nome porque cada um possui 25% de características do orbital *s* e 75% de *p*. Essas ligações envolvem um orbital sp^3 do átomo de carbono e um orbital de um outro átomo (podendo ser o próprio carbono) ao longo do eixo internuclear. Tais ligações são chamadas de ligações σ por apresentarem simetria axial.

Na hibridização sp^2 há três ligações σ e uma ligação π (mais fraca), que é uma ligação lateral de orbitais 2p entre dois átomos de carbono. Os orbitais híbridos resultantes possuem uma proporção de 2:1 de p para s e têm orientação triangular em ângulos retos para com o orbital $2p_z$ restante.

Os orbitais híbridos sp (50% s, 50% p) são gerados a partir dos orbitais atômicos do carbono 2s e um dos orbitais 2p formando uma ligação σ, e são orientados em sentidos opostos. Os orbital 2p restantes de um átomo ligarão aos do outro átomo através de duas ligações π (ver fig. 1.3).

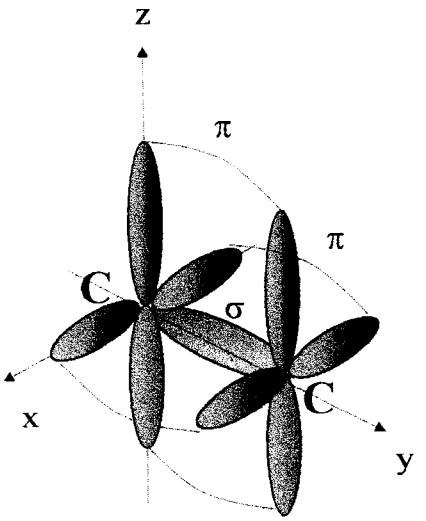

Fig. 1.3 - Ligação tripla entre dois átomos de carbono apresentando hibridização sp. A ligação σ é na direção internuclear e os orbitais $2p_z$ e $2p_x$ se sobrepõe lateralmente formando duas ligações π. Quando há ligações múltiplas entre os átomos de carbono apenas uma delas é σ.

Um caso especial acontece quando há alternância entre ligações simples e múltiplas numa cadeia ou num anel de átomos de carbono. Nesse caso, os elétrons π podem se mover ao longo de todo o comprimento da molécula e diz-se que a estrutura é conjugada. Por causa dessa deslocalização, a distribuição desses elétrons é altamente deformável, o que resulta em consideráveis não linearidades ópticas. Ocorre então uma transferência de elétrons π para os átomos adjacentes, fazendo com que haja uma separação de cargas ao longo da cadeia molecular (ver fig. 1.4). A polarização não linear desses sistemas é grande mesmo quando a radiação incidente está longe das freqüências de ressonâncias. Dois exemplos de estruturas conjugadas são o benzeno e o hexatrieno (ver Fig. 1.5)

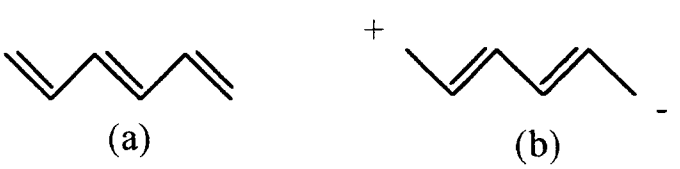

Fig. 1.4 – Separação de cargas numa molécula conjugada: com a incidência de luz a molécula passa de seu estado fundamental (a) para seu primeiro estado excitado (b).

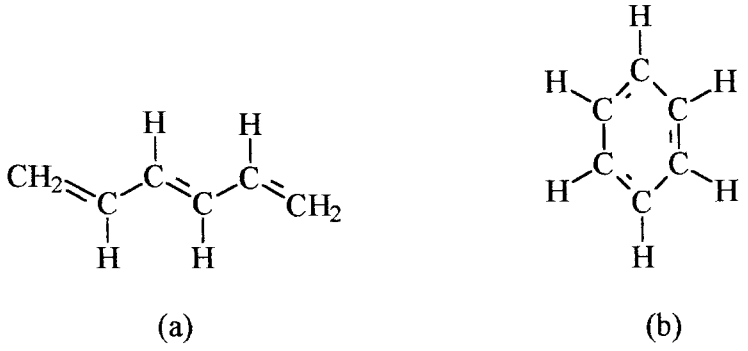

Fig. 1.5 – Duas moléculas conjugadas: (a) , hexatrieno e (b), benzeno. Em tais estruturas os elétrons π podem se mover ao longo da molécula.

1.5.2 – Não linearidades moleculares

A polarização de uma molécula quando submetida à radiação eletromagnética é muitas vezes descrita com a criação de um dipolo elétrico induzido. No limite de polarização fraca, esse dipolo pode ser descrito como uma série de potências do campo elétrico, permitindo descrever a interação dipolar com o campo de radiação da seguinte maneira [6]:

$$\mu_i = \alpha_{ij} E_j + \beta_{ijk} E_j E_k + \ldots \qquad (1.28)$$

análogo ao que foi feito para o caso macroscópico. Nesta expressão foram mantidos termos até segunda ordem no campo elétrico. Nela, μ_i é a componente do momento de dipolo induzido ao longo do eixo *i* da molécula, α_{ij} é a componente *ij* to tensor de polarizabilidade linear α, β_{ijk} é a componente *ijk* do tensor da primeira hiperpolarizabilidade β.

O tensor α descreve os efeitos ópticos lineares com o campo tais como absorção e refração lineares. Termos de ordens superiores descrevem interações ópticas não

lineares microscópicas e são sensíveis à estrutura eletrônica da molécula. O tensor β é responsável pelos efeitos ópticos não lineares de segunda ordem. Para que uma molécula apresente tais efeitos é necessário que ocorra quebra de simetria, uma vez que para moléculas centrossimétricas (com simetria de inversão), $\beta=0$. É fácil constatarmos isso analisando a eq. (1.28). Para moléculas com simetria de inversão, $\mu(\mathbf{E}) = \mu(-\mathbf{E})$, e com isso β se anula identicamente.

A quebra de simetria pode ser obtida com a introdução de grupos doadores (D) e aceitadores (A) de elétrons, o que induz um momento de dipolo na molécula. Com isso, tais estruturas passam a apresentar processos não lineares de segunda ordem como a geração de segundo harmônico.

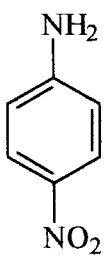

Fig. 1.6 - Representação esquemática da molécula de PNA (p-nitroanilina). Pode ser vista como uma molécula de benzeno cuja simetria foi quebrada com a introdução de um grupo doador (NH_2) e de um aceitador (NO_2).

1.6 – Efeito Kerr óptico e automodulação de fase.

Chamamos de meio Kerr, o meio cujo índice de refração varia linearmente com a intensidade da luz incidente. Assim temos que:

$$n(I) = n_0 + \Delta n = n_0 + n_2 I \qquad (1.29)$$

onde n_0 é o índice de refração para baixas intensidades, n_2 é o índice de refração não linear e I é a intensidade da luz que em geral depende da posição radial.

Considerando um feixe gaussiano incidindo sobre um meio tipo Kerr, podemos escrever $I(r) = I_0 e^{-2r^2/w^2}$, onde w é o raio do perfil transversal do feixe. Desta forma, podemos reescrever a eq. (1.29) como:

$$n(r) = n_0 + n_2 I_0 e^{-2r^2/w^2} \tag{1.30}$$

Consequentemente, o índice de refração também terá um perfil radial gaussiano. Isso ocasiona um efeito denominado de automodulação de fase. Esse efeito pode ser entendido considerando que a velocidade da luz no material é inversamente proporcional ao índice de refração. Assim, podemos dizer que a fase da onda em certa posição radial é função da intensidade da luz do próprio feixe. Daí entendemos porque o nome de automodulação: o feixe muda as características do meio, e este, por sua vez, muda a fase do feixe.

Para efeitos eletrônicos, podemos escrever a variação de fase que a luz sofre como:

$$\Delta\phi = k n_2 I(r) L \tag{1.31}$$

onde k é o módulo do vetor de onda no vácuo, e L é o comprimento do meio.

A automodulação de fase do campo elétrico gera a auto-focalização ou auto-desfocalização da luz, para $n_2 > 0$ e $n_2 < 0$, respectivamente. Para entendermos como isso ocorre podemos usar o princípio de Huygens, que diz que cada ponto da frente de onda comporta-se como uma fonte de ondas secundárias em fase com todos os outros pontos desta frente. Tendo o feixe um perfil radial gaussiano, e tomando como exemplo $n_2 > 0$, o feixe produzirá neste meio uma distribuição radial de índices que será maior no centro e diminuirá em direção às bordas. Disso resulta um atraso da região do feixe que passa pelo centro fazendo com que ele convirja. Para $n_2 < 0$ ocorre o oposto e ele diverge. A Fig. 1.7 ilustra os dois casos.

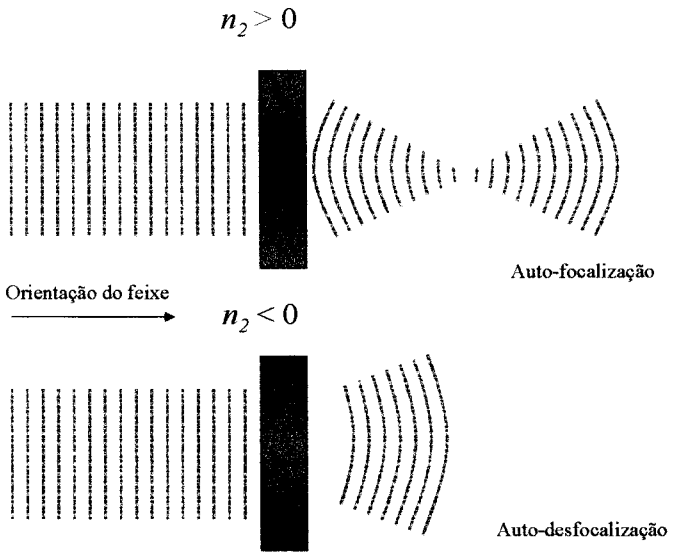

Fig. 1.7 – Ilustração dos efeitos de auto-focalização e auto-desfocalização dependentes do sinal da não linearidade refrativa n_2..

No Capítulo 4, veremos que o índice de refração não linear pode ser medido através da técnica de varredura Z.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] P.A. Franken, A. E. Hill, C.W. Peters and G. Weireich, Phys. Rev. Lett. **7**, 118 (1961).

[2] R.W. Boyd, *Nolinear Optics*, Academic Press, San Diego, (1992).

[3] P. N. Prasad e D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, Wiley-Interscience, New York, (1991).

[4] J. R. Reitz, F. J. Milford, R. W. Christy, *Fundamentos da Teoria Eletromagnética*, Campus, Rio de Janeiro, (1982).

[5] Y. R. Shen, *Principles of Nonlinear Optics*, John Wiley & Sons (1984).

[6] K. Clays and A. Persoons, *Hyper-Rayleigh Scattering in Solution*, Phys. Rev. Lett. **66**, 2980-2983 (1991).

[7] A. G. Bezerra Jr., *Propriedades Ópticas Não-Lineares de Materiais Orgânicos: Derivados de Retinal e Compostos Mesoiônicos*, Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco (1998).

[8] W. H. Reush, *Química Orgânica*, McGraw-Hill do Brasil, São Paulo, (1979).

Capítulo 2

Caracterização óptica linear da Tetrapiridil porfirina

2.1- Introdução

As porfirinas constituem uma importante classe de moléculas e têm as mais diversas funções na natureza. Elas são sítios ativos de muitas proteínas, cujas funções vão desde o transporte e armazenamento de oxigênio (hemoglobina, mioglobina), transporte de elétrons (citocromo c, citocromo oxidase) até conversão de energia (clorofila). Além disso, tem-se observado que as porfirinas são eficientes sintetisadoras e catalisadoras de muitos sistemas físicos e fotoquímicos. Além dessas funções na natureza, devemos também destacar suas aplicações tanto na área tecnológica quanto na médica [1]. Seus elétrons de alta conjugação π [2] são responsáveis pelas propriedades ópticas não lineares que apresentam, tais como saturação da absorção, absorção saturada reversa, e refração não linear. Com isso, as porfirinas têm boa capacidade como limitadores ópticos via processo de absorção saturada reversa sendo seu uso promissor em dispositivos de proteção contra radiação intensa [3]. Essas moléculas também tem sido usadas na Terapia Fotodinâmica (PDT), a qual constitui um recurso bastante eficiente para o tratamento de lesões cancerosas substituindo, em muitos casos, com vantagem, métodos tradicionais [4].

A tetrapiridilporfirina (TPyP), ou porfirina base livre, é o objeto de estudo deste trabalho. Para informações sobre a síntese desta porfirina recomenda-se consulta à

referência [5]. A TPyP possui um anel central constituído de quatro anéis pirrólicos ligados entre si por átomos de carbono através de uma ligação coordenada π. Possuem também quatro piridinas ligadas aos meso carbonos, as quais são estabilizadas por dois átomos de hidrogênio ligados fracamente aos átomos de nitrogênio. Vemos que a tetrapiridilporfirina possui um macrociclo de eletróns π, o que confere a esse sistema transições eletrônicas na faixa do visível e do ultravioleta. De um modo geral, dividimos seu espectro de absorção em duas bandas. A banda Q, entre 500 e 600 nm, e a banda B ou banda de Soret, por volta de 400 nm, sendo esta mais intensa que a primeira. Na porfirina em questão, a banda Q é subdividida em quatro sub-bandas, sendo duas delas associadas a ramos vibracionais.

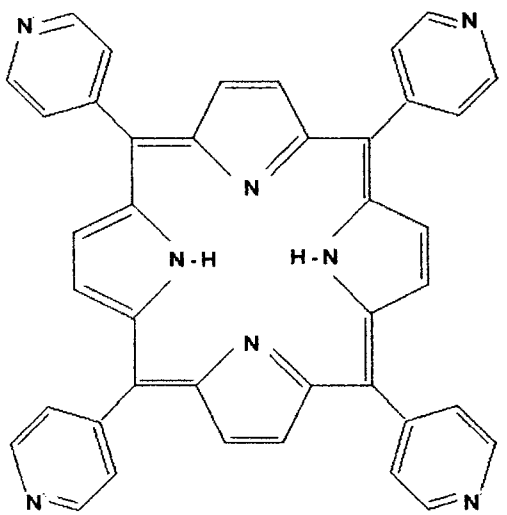

Figura 2.1 – Fórmula estrutural da tetrapiridilporfirina.

2.2- Caracterização óptica linear

O espectro de absorção da TPyP foi medido com um espectrômetro Cary 17, com a amostra colocada numa cubeta de 1,0 mm de espessura. A amostra foi diluída em uma mistura de clorofórmio (CH_3Cl) com 10% de metanol (MeOH) para uma concentração

de aproximadamente $8{,}9 \times 10^{16}$ moléculas/cm^3. Na Fig. 2.2 apresentamos o espectro de absorção da TPyP. Podemos observar a presença da banda Q acima de 500 nm e a da banda B por volta de 400 nm, às quais já nos referimos anteriormente. A Fig. 2.3 mostra o espectro de absorção da porfirina CoTPyP que tem a mesma estrutura da TPyP mas com um átomo de cobalto no anel central ao invés de átomos de hidrogênio. A presença do cobalto no anel central confere à CoTPyP uma simetria maior que a da TPyP, fato que pode ser observado pelo espectro de absorção dessas duas espécies. A TPyP tem quatro picos na banda Q ao passo que a CoTPyP tem apenas um pico, o que indica uma degenerescência de estados nesta última devido a uma maior simetria. Disso podemos inferir sobre a importância dos hidrogênios no anel central para a assimetria da porfirina base livre em questão.

A partir do espectro de absorção da TPyP, encontramos o valor da absorbância em 532 nm (0,063), de onde determinamos que a seção de choque de absorção do estado fundamental para este comprimento de onda é de $1{,}6 \times 10^{-17}$cm^2. Para isso usamos a expressão [6]:

$$A = \log_{10}(1/T) = \log_{10} e^{\sigma NL} = (\ln 10)^{-1} \sigma NL \approx 0{,}43\, \sigma NL \qquad (2.1)$$

onde A é a absorbância, T é transmitância, σ é a seção de choque em questão, N é a concentração de moléculas de TPyP na solução, e L é o caminho percorrido pela radiação dentro da amostra que foi de 1 mm neste caso. Explicitando σ chegamos a expressão aproximada de:

$$\sigma = \frac{A}{0{,}43\, NL} \qquad (2.2)$$

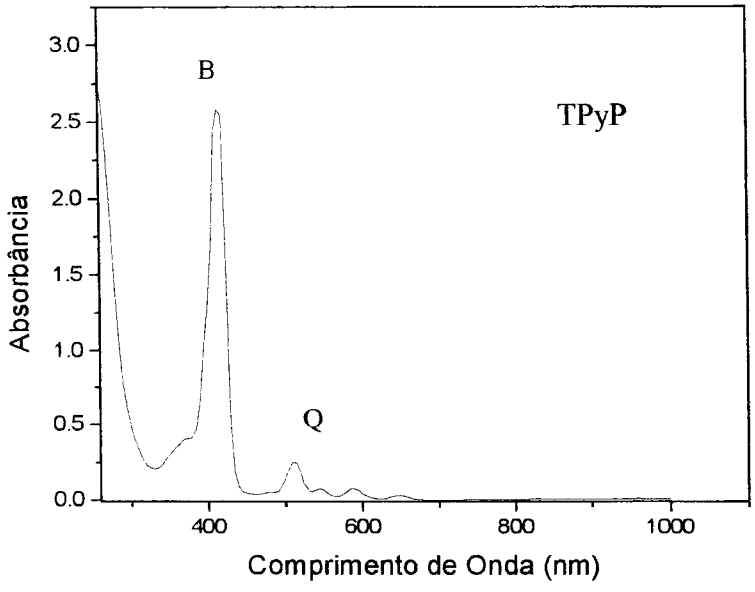

Figura 2.2 – Espectro de absorção da amostra TPyP dissolvida na mistura clorofórmio/metanol.

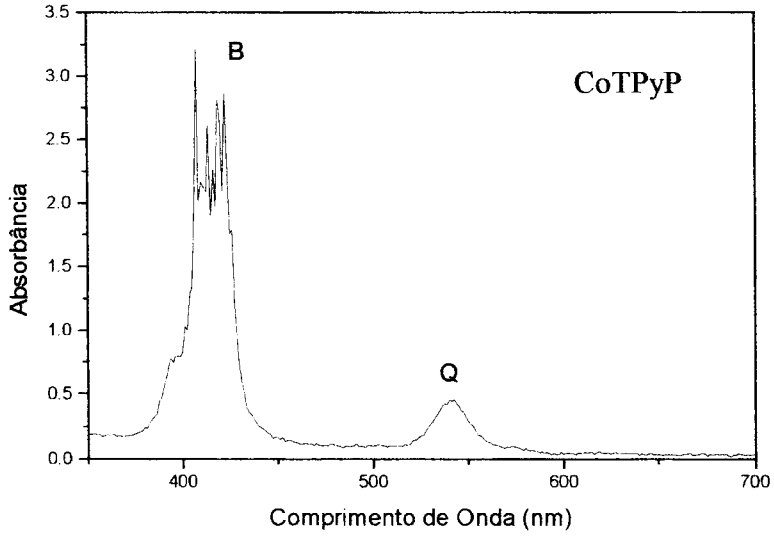

Figura 2.3 – Espectro de absorção da CoTPyP dissolvida na mistura clorofórmio/metanol.

Com o objetivo de determinarmos um diagrama de níveis de energia que permita a interpretação dos processos de absorção não lineares observados em 532 nm,

realizamos também medidas do espectro de fluorescência do material em questão para excitação neste comprimento de onda. Neste experimento, utilizamos como fonte de excitação um laser de Nd:YAG contínuo, com freqüência dobrada para 532 nm. O espectro de fluorescência foi medido com um espectrômetro dispersivo convencional (Ocean Optics). O resultado obtido é mostrado na Fig. 2.4. Como podemos observar, a fluorescência tem um pico em 713 nm e um outro mais pronunciado em 656 nm, correspondendo ao decaimento da banda Q. A concentração da solução utilizada neste experimento foi de aproximadamente $1,9 \times 10^{17}$ moléculas/cm^3.

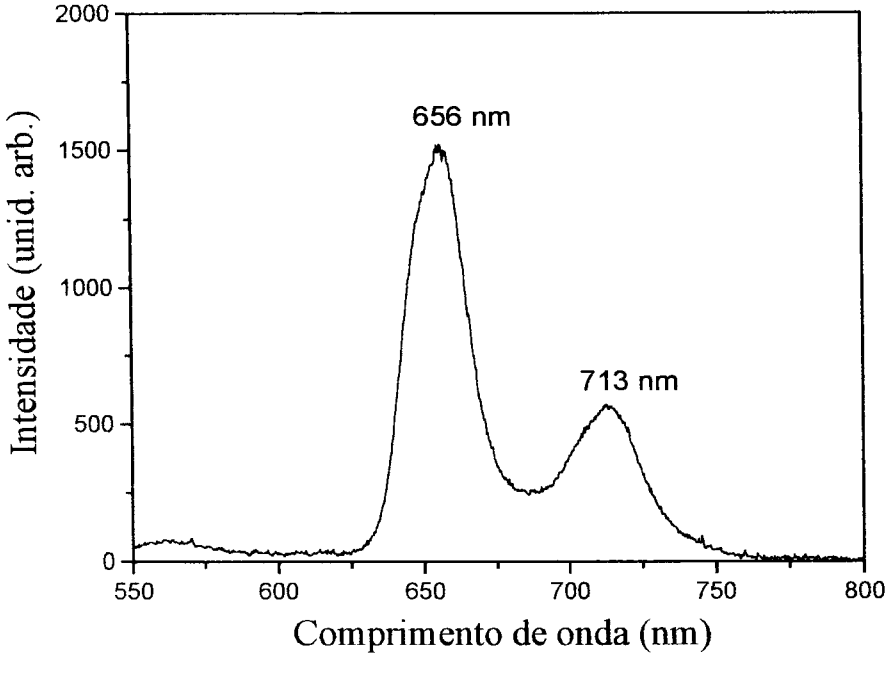

Figura 2.4 – Espectro de fluorescência da amostra de TPyP em clorofórmio, para excitação em 532 nm.

Após a realização da medida do espectro de emissão da TPyP, foi determinado seu tempo de vida de fluorescência. Neste experimento, um pulso laser de 150 ps, operando em 532 nm, foi utilizado como fonte de excitação para a emissão fluorescente. O sinal da fluorescência, adquirido por um detetor com tempo de resposta em torno de 1 ns, foi então transferido para um osciloscópio digital (500 MHz). O resultado obtido

com esse procedimento é apresentando na Fig. 2.5. Podemos observar um decaimento exponencial típico da fluorescência. Através de um ajuste dos dados experimentais a uma função exponencial (linha vermelha na Fig. 2.5), determinamos um valor de $(8{,}0 \pm 1{,}0)\,ns$ para o tempo de decaimento para excitação de pulso único em $\lambda = 532$ nm.

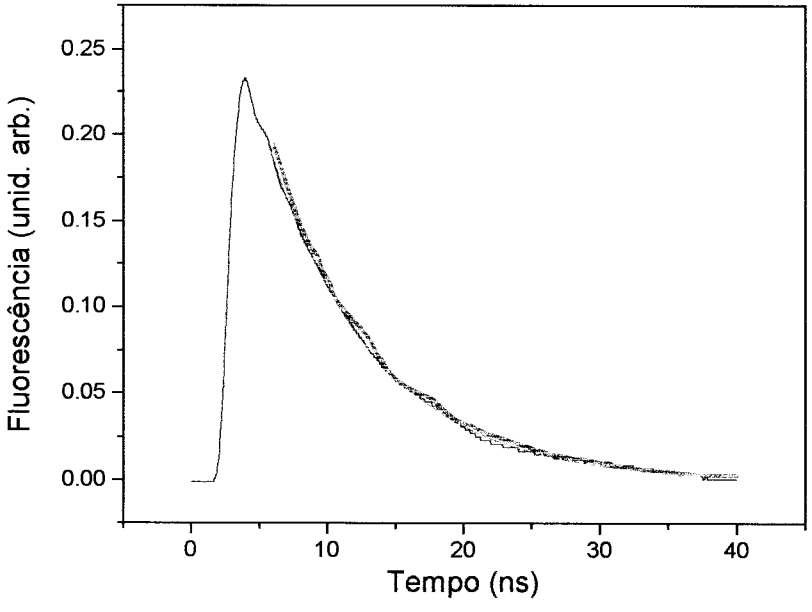

Figura 2.5 – Medida do tempo de vida de fluorescência, para excitação em 532 nm. O tempo de vida obtido pelo ajuste com uma exponencial foi de 8,0 ns. A linha vermelha é o ajuste do decaimento exponencial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] K. Kalyanasundaram, *Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes*, Academic Press, San Diego (1992).

[2] I. E. Borissevitch, N. Rakov, G. S. Maciel, and C. B. Araújo, Nonl. Opt. **00**, 1 (2000).

[3] N. M. Barbosa Neto, *Limitação óptica em complexos de porfirina e metaloporfirinas,* Dissertação de mestrado apresentada ao IFSC/USP (2001).

[4] V. S. Bagnato, C. Kurachi, C. Melo, J. Ferreira and G. Cestari, *"PDT in Brazil"*, Photodynamics News **4**, 2 (2001).

[5] L. R. Dinelli, *Metaloporfirinas Bimetaladas com A 5, 10, 15, 20 piridilporfirina contendo complexos fosfínicos de rutênio periféricos,* Dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Química da UFSCar, (1999).

[6] D. C. Harris, M.D. Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy*, Dover Publications, Inc., New York (1978).

Capítulo 3

Técnicas de medida da primeira hiperpolarizabilidade β

3.1 – Introdução

Neste capítulo apresentaremos duas técnicas de medida da primeira hiperpolarizabilidade de moléculas em solução: O EFISH (geração do segundo harmônico por indução de campo elétrico externo) e o HRS (espalhamento hyper-Rayleigh). O EFISH utiliza a quebra de simetria imposta por um campo elétrico estático para a geração do segundo harmônico para a determinação de β ao passo que o HRS se baseia no espalhamento elástico incoerente do segundo harmônico. Veremos que o HRS possui vantagens sobre o EFISH por não necessitar do conhecimento do momento de dipolo μ nem da segunda hiperpolarizabilidade γ para a obtenção de β além de ter uma aplicação mais abrangente. Além do que o EFISH apresenta mais dificuldades técnicas como a necessidade uma cubeta especial e da aplicação de uma tensão da ordem de 10 kV para o experimento.

3.2 – EFISH (geração do segundo harmônico por indução de campo elétrico externo).

O EFISH foi desenvolvido para determinar o valor de β para moléculas de substâncias líquidas ou em solução [1]. Nesta técnica, um forte campo elétrico é aplicado à solução de modo que é estabelecida uma direção preferencial devido à interação do campo com os dipolos permanentes das moléculas, possibililitando a geração do segundo harmônico. Com este experimento é medida a parte vetorial de β do tensor hiperpolarizabilidade β_{ijk} com componentes definidas por:

$$\beta_i = \sum_j \beta_{ijj} \tag{3.1}$$

É utilizada uma cubeta em forma de cunha que consiste de dois retângulos de vidro com um ângulo α entre si como mostra a Fig. 3.1. São colocados eletrodos acima e abaixo das superfícies de vidro os quais se estendem por uma região suficientemente grande para garantir a uniformidade do campo estático E(0) no interior da cubeta.

Um feixe na frequência fundamental ω incide na cubeta na presença de um campo dc da ordem de 10 kV. A cubeta é então transladada lateralmente na direção x e é medida a intensidade do segundo harmônico gerado em função deste deslocamento. Surge então um padrão de franjas nesta medida devido ao casamento de fases entre a onda incidente com vetor de onda k_ω e o campo harmônico com vetor de onda $k_{2\omega}$. A geração do segundo harmônico é processo sensível à fase de modo que o fluxo de energia entre a onda incidente e a harmônica depende das relações entre suas fases [2].

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

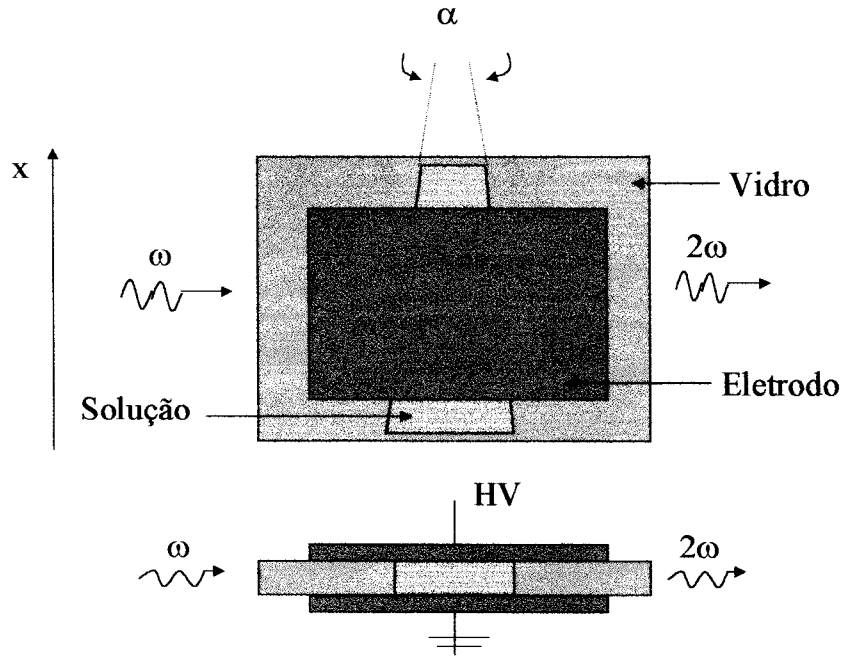

Fig. 3.1 - Características da cubeta utilizada no EFISH. O vidro tem aproximadamente 3 mm de espessura e 1 cm de comprimento. A região do líquido tem de 1mm a 2 mm e os eletrodos são grandes o suficiente para garantir a uniformidade do campo estático nesta região. A cubeta é transladada na direção *x* para que as franjas sejam observadas

Neste experimento um campo harmônico é gerado a partir do campo estático E(0) e da onda incidente. Assim, a polarização não linear induzida deve ser um processo de terceira ordem do tipo:

$$P(2\omega)_I = \Gamma_{IJKL} E_J(\omega) E_K(\omega) E_L(0) \tag{3.2}$$

onde $\Gamma_{IJKL} = \chi^{(3)}_{IJKL}(-2\omega;\omega,\omega,0)$. É conveniente definir o coeficiente de segunda ordem como $d_{IJKL} = \Gamma_{IJKL} E_L(0)$, de tal forma que a polarização não linear possa ser escrita, considerando os campos na mesma direção, na seguinte forma:

$$P(2\omega) = d_{ef} E^2(\omega) \tag{3.3}$$

Podemos definir a hiperpolarizabilidade microscópica γ_0 como:

$$\Gamma = N\gamma_0 f_0 f_\omega^2 f_{2\omega} \tag{3.4}$$

onde N é a densidade de número de moléculas e f é a correção de campo local. Podemos escrever a hiperpolarizabilidade efetiva como:

$$\gamma_0 = \gamma + \frac{\mu_z \beta_z}{5kT} \tag{3.5}$$

onde γ é a segunda hiperpolarizabilidade molecular, β_z é a parte vetorial de β na direção do momento de dipolo μ_z da molécula, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. O segundo termo do segundo membro da eq. (3.5) é a contribuição da média rotacional dipolar. Nota-se que esse termo diminui à medida que a temperatura aumenta. Isso é de se esperar dado que as orientações das moléculas tendem a ficar aleatórias com o aumento da temperatura. Considerando que a intensidade do segundo harmônico gerado $I(2\omega)$ é proporcional ao quadrado da polarização $P(2\omega)$, supondo $\gamma << \mu_z \beta_z / 5kT$ e combinando as equações (3.3), (3.4) e (3.5) temos que:

$$\sqrt{I(2\omega)} \propto N f_0 f_\omega^2 f_{2\omega} \frac{\mu_z \beta_z E(0)}{5kT} \tag{3.6}$$

Para realizar o experimento é utilizado um material de referência, geralmente quartzo. O sinal da referência é comparado com o sinal da amostra para se evitar erros devido às flutuações do laser. Da eq. (3.6) concluimos que para extrairmos o valor da primeira hiperpolarizabilidade devemos conhecer as correções de campo local e o momento de dipolo μ. Uma análise mais detalhada do EFISH pode ser encontrada nas referência [1] e [2].

3.3 – Espalhamento Hiper-Rayleigh (HRS)

A técnica de HRS consiste na determinação da primeira hiperpolarizabilidade de meios macroscopicamente isotrópicos a partir do espalhamento elástico incoerente do segundo harmônico [3]. Esta técnica possui muitas vantagens sobre o EFISH dado que não necessita do conhecimento prévio de μ, de γ nem de correção de campo local. O HRS também pode ser usado para se inferir sobre estruturas moleculares através de medidas de despolarização [4]. Embora β seja um tensor com 27 componentes, apenas algumas combinações quadráticas deles são observáveis através desta técnica [5]. Neste trabalho mediremos o β efetivo como se houvesse apenas uma componente relevante. Um tratamento mais abrangente pode ser encontrado na referência [4].

Comecemos com o caso do espalhamento incoerente de segundo harmônico por uma molécula. Para simplificar os cálculos suporemos que tenha simetria elipsoidal. Consideremos um sistema de coordenadas retangulares com eixos ξ, η e ζ associado a ela. Escolhamos ζ paralelo ao eixo de simetria. Pelo fato de a molécula em questão possuir simetria de rotação em torno deste eixo, ξ e η podem ser tais que o primeiro pertença ao plano zζ e o segundo seja perpendicular a este como mostra a figura.

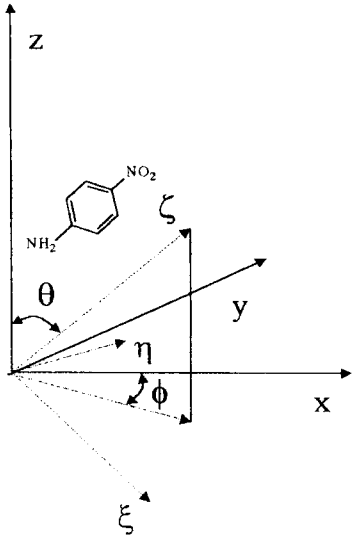

Fig. 3.2– Relação entre o sistema de coordenadas moleculares ξ, η, ζ e o sistema coordenadas do laboratório x, y, z para uma molécula não-linear típica (PNA).

Uma luz polarizada na direção z e de intensidade I_z incide sobre a molécula propagando ao longo do eixo y induzindo um momento de dipolo:

$$\mu = (\alpha + \beta E_z)E_z \tag{3.7}$$

Devido à simetria da molécula, a maior não linearidade está associada ao seu eixo ζ, portanto nos ocuparemos apenas da componente de β relacionada a este eixo (β_{333}) e desprezaremos as outras componentes, como dissemos anteriormente. Assim sendo temos que:

$$\mu_\xi = \alpha_{11}E_\xi = -\alpha_{11}E_z \operatorname{sen}\theta \tag{3.8}$$

$$\mu_\eta = \alpha_{22}E_\eta = 0 \tag{3.9}$$

$$\mu_\zeta = \alpha_{33}E_\zeta + \beta_{333}E_\zeta^2 = \alpha_{33}E_z \cos\theta + \beta_{333}E_z^2 \cos^2\theta \tag{3.10}$$

Escrevendo as componentes do momento de dipolo nas coordenadas de laboratório resulta que:

$$\mu_x = \mu_y = (\alpha_{33} - \alpha_{11})E_z \cos\theta \operatorname{sen}\theta \cos\phi + \beta_{333}E_z^2 \cos^2\theta \operatorname{sen}\theta \cos\phi \tag{3.11}$$

$$\mu_z = (\alpha_{11} \operatorname{sen}^2\theta + \alpha_{33}\cos^2\theta)E_z + \beta_{333}E_z^2 \cos^3\theta \tag{3.12}$$

A intensidade de luz espalhada na direção i é proporcional a $\langle \mu_i^2 \rangle$, o qual é o valor médio de μ_i^2 considerando-se todas as orientações possíveis da molécula, com i = x, y ou z. Uma média deste tipo de uma quantidade Q é definida da seguinte maneira:

$$\langle Q \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} Q \operatorname{sen}\theta \, d\theta \, d\phi \tag{3.13}$$

Assim temos que:

$$\langle \mu_x^2 \rangle = \langle \mu_y^2 \rangle = \frac{E_z^2}{4\pi} \int_0^{2\pi} \cos^2\phi \, d\phi \int_0^{\pi} 9\delta\alpha^2 \cos^2\theta \, \mathrm{sen}^3\theta \, d\theta$$

$$+ E_z^3 \int_0^{2\pi} \cos^2\phi \, d\phi \int_0^{\pi} 3\delta\alpha\beta_{333} \cos^3\theta \, \mathrm{sen}^3\theta \, d\theta$$

$$+ \frac{E_z^2}{4\pi} \int_0^{2\pi} \beta_{333}^2 \, \mathrm{sen}^2\phi \, d\phi \int_0^{\pi} \cos^4\theta \, \mathrm{sen}^3\theta \, d\theta \qquad (3.14)$$

$$\langle \mu_z^2 \rangle = \frac{E_z^2}{2} \int_0^{\pi} \left[\alpha_0 + \delta\alpha\left(2\cos^2\theta - \mathrm{sen}^2\theta\right)\right]^2 \mathrm{sen}\,\theta \, d\theta$$

$$+ \frac{E^3}{2} \int_0^{\pi} \left[\alpha_0\beta_{333} \cos^3\theta + 2\beta_{333}\delta\alpha\left(2\cos^2\theta - \mathrm{sen}^2\theta\right)\cos^3\theta\right] \mathrm{sen}\,\theta \, d\theta$$

$$+ \frac{E_z^4}{2} \int_0^{\pi} \beta_{333}^2 \cos^6\theta \, \mathrm{sen}\,\theta \, d\theta \qquad (3.15)$$

Os coeficientes α_0 e $\delta\alpha$ são definidos como se segue:

$$\alpha_0 = \frac{\alpha_{11} + \alpha_{22} + \alpha_{33}}{3} \qquad (3.16)$$

$$\delta\alpha = \frac{\alpha_{33} - \alpha_{11}}{3} \qquad (3.17)$$

Resolvendo estas integrais chegamos a:

$$\langle \mu_x^2 \rangle = \langle \mu_y^2 \rangle = \frac{3}{5}\delta\alpha^2 E_z^2 + \frac{1}{35}\beta_{333}^2 E_z^4 \qquad (3.18)$$

$$\langle \mu_z^2 \rangle = \alpha_0^2 E_z^2 + \frac{4}{5}\delta\alpha^2 E_z^2 + \frac{1}{7}\beta_{333}^2 E_z^4 \qquad (3.19)$$

Nestas equação os termos contendo β_{333} são os responsáveis pelo espalhamento de luz no segundo harmônico de modo que:

$$\langle I(2\omega)\rangle_x = \frac{6}{35}\beta_{333}^2 G(r) I_z^2(\omega) \tag{3.20}$$

$$\langle I(2\omega)\rangle_z = \frac{2}{35}\beta_{333}^2 G(r) I_z^2(\omega) \tag{3.21}$$

O fator *G(r)* pode ser obtido a partir das equações para o fluxo de energia irradiada por um dipolo oscilante:

$$G(r) = \frac{32\pi^2}{\varepsilon_0^3 c \lambda_\omega^4 r^2} \tag{3.22}$$

onde *r* é a distância do dipolo, c é a velocidade da luz e λ_ω é o comprimento de onda da luz incidente.

Vamos analisar agora o espalhamento devido a um conjunto macroscópico de moléculas cuja separação entre si é relativamente grande como num gás ou num líquido. Consideremos um pequeno volume desse conjunto cujas dimensão lineares são pequenas em comparação com o comprimento de onda da luz incidente mas que ainda assim possua uma grande quantidade de moléculas. Neste caso, as fases dos campos do segundo harmônico gerados por moléculas com $0<\theta<\pi/2$ são opostas às fases das que estão orientadas com $\pi/2<\theta<\pi$. Logo, os campos emitidos por elas interferem destrutivamente, a menos que, como consequência de flutuações orientacionais, haja em algum instante mais moléculas com seus eixos ζ apontando para cima, numa das direções do elemento de volume diferente do número de moléculas apontando para baixo. O espalhamento do segundo harmônico depende de flutuações orientacionais.

A polarização macroscópica num elemento de volume v contendo N moléculas independentes orientadas aleatoriamente é dada por:

$$P_i = \frac{1}{v}\sum_1^N \mu_i \tag{3.23}$$

Considerando apenas os termos não lineares responsáveis pelo espalhamento do segundo harmônico temos que:

$$P_i(2\omega) = B_i E_z^2 \tag{3.24}$$

onde os coeficentes B_i (i = x, y, z) são os seguintes:

$$B_x = \frac{\beta_{333}}{v} \sum_{i=1}^{N} \cos^2\theta_i \operatorname{sen}\theta_i \cos\phi_i \tag{3.25}$$

$$B_y = \frac{\beta_{333}}{v} \sum_{i=1}^{N} \cos^2\theta_i \operatorname{sen}\theta_i \operatorname{sen}\phi_i \tag{3.26}$$

$$B_z = \frac{\beta_{333}}{v} \sum_{i=1}^{N} \cos^3\theta_i \tag{3.27}$$

Para calcular o valor médio da polarização é necessário calcular os valores médios desses coeficientes de maneira análoga ao que fizemos antes:

$$\begin{aligned} \langle B_x \rangle &= \frac{\beta_{333}}{v} \left\langle \sum_{i=1}^{N} \cos^2\theta_i \operatorname{sen}\theta_i \cos\phi_i \right\rangle \\ &= \frac{\beta_{333}}{v} \frac{N}{4\pi} \int_0^{2\pi} \cos\phi \, d\phi \int_0^{\pi} \cos^2\theta \operatorname{sen}^2\theta \, d\theta = 0 \end{aligned} \tag{3.28}$$

$$\begin{aligned} \langle B_y \rangle &= \frac{\beta_{333}}{v} \left\langle \sum_{i=1}^{N} \cos\theta_i^{\,2} \operatorname{sen}\theta_i \operatorname{sen}\phi_i \right\rangle \\ &= \frac{\beta_{333}}{v} \frac{N}{4\pi} \int_0^{2\pi} \operatorname{sen}\phi \, d\phi \int_0^{\pi} \cos^2\theta \operatorname{sen}^2\theta \, d\theta = 0 \end{aligned} \tag{3.29}$$

$$\langle B_z \rangle = \frac{\beta_{333}}{v} \left\langle \sum_{i=1}^{N} \cos^3 \theta_i \right\rangle$$

$$= \frac{\beta_{333}}{v} \frac{N}{2} \int_0^{\pi} \cos^3\theta \operatorname{sen}\theta \, d\theta = 0 \qquad (3.30)$$

Desta forma $\langle P(2\omega) \rangle = 0$. No entanto, como o espalhamento do segundo harmônico depende de flutuações orientacionais, a intensidade da luz espalhada deve depender de $\langle P^2(2\omega) \rangle$. Então devemos calcular os termos $\langle B_i^2 \rangle$:

$$\langle B_x^2 \rangle = \frac{\beta_{333}^2}{v^2} \left\langle \left(\sum_{i=1}^{N} \cos^2 \theta_i \operatorname{sen}\theta_i \cos\phi_i \right)^2 \right\rangle$$

$$= \frac{\beta_{333}^2}{v^2} \frac{N}{4\pi} \int_0^{2\pi} \cos^2\phi \, d\phi \int_0^{\pi} \cos^4 \theta \operatorname{sen}^3\theta \, d\theta = \frac{N}{v^2} \frac{1}{35} \beta_{333}^2 \qquad (3.31)$$

$$\langle B_y^2 \rangle = \frac{\beta_{333}^2}{v^2} \left\langle \left(\sum_{i=1}^{N} \cos^2 \theta_i \operatorname{sen}\theta_i \operatorname{sen}\phi_i \right)^2 \right\rangle$$

$$= \frac{\beta_{333}^2}{v^2} \frac{N}{4\pi} \int_0^{2\pi} \operatorname{sen}^2\phi \, d\phi \int_0^{\pi} \cos^4\theta \operatorname{sen}^3 \theta \, d\theta = \frac{N}{v^2} \frac{1}{35} \beta \qquad (3.32)$$

$$\langle B_z^2 \rangle = \frac{\beta_{333}^2}{v^2} \left\langle \left(\sum_{i=1}^{N} \cos^3 \theta_i \right)^2 \right\rangle$$

$$= \frac{\beta_{333}^2}{v^2} \frac{N}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \cos^6 \theta \operatorname{sen}\theta \, d\theta = \frac{1}{7} \frac{N\beta_{333}^2}{v^2} \qquad (3.33)$$

Assim, as componentes da polarização não linear são dadas por:

$$\langle P_x^2(2\omega) \rangle = \langle P_y^2(2\omega) \rangle = \frac{1}{35v^2} N\beta_{333}^2 E_z^4 \qquad (3.34)$$

$$\left\langle P_z^2(2\omega)\right\rangle = \frac{1}{7v^2} N\beta_{333}^2 E_z^4 \tag{3.35}$$

Conclui-se que o espalhamento hiper-Rayleigh, causado pelas flutuações da orientação média de um conjunto de N moléculas independentes não interagentes aleatoriamente orientadas num volume v, é igual a soma do espalhamento de N espalhadores individuais. Portanto, a intensidade da luz espalhada em segundo harmônico numa determinada direção é dada por [7]:

$$I(2\omega) = g\beta^2 I^2(\omega) = g\sum_s N_s \beta_s^2 I^2(\omega) \tag{3.36}$$

onde $I(\omega)$ é a intensidade da luz incidente, β é a componente dominante da primeira hiperpolarizabilidade ou seu valor efetivo e g depende da geometria do espalhamento e das correções de campo local bem como das transformações de coordenadas. O índice s corresponde a cada constituinte da solução.

Para uma solução com dois constituintes, soluto e solvente, sendo N representando a densidade, o sinal de hiper-Rayleigh detectado pode ser escrito como:

$$S(2\omega) = G\left(N_{soluto}\beta_{soluto}^2 + N_{solvente}\beta_{solvente}^2\right) I^2(\omega) \tag{3.37}$$

onde G inclui o fator g e também todos os fatores instrumentais como ganho da fotomultiplicadora etc. Nesta equação vemos que o sinal de HRS varia quadraticamente com a intensidade da luz incidente e linearmente com a densidade do soluto, para densidades baixas o suficiente para que a densidade do solvente não se altere significativamente.

Partindo da relação expressa na eq. (3.37) podemos determinar o valor de β por dois métodos, os quais são o método de referência interna e o método de referência externa [8]. No primeiro caso, a partir do gráfico de $S(2\omega)/I^2(\omega)$ em função de N_{soluto} obtem-se uma reta cujo coeficiente angular é $G\beta_{soluto}^2$ e o coeficiente linear é

$GN_{solvente}\beta^2_{solvente}$. Assim, conhecendo-se $N_{solvente}$ e $\beta_{solvente}$ extrai-se o valor de G e β_{soluto} pode ser determinado.

Em nosso trabalho utilizamos o método de referência externa. Este consiste em se obter o valor de β comparando-se o coeficiente angular $G\beta^2$ do material que se quer medir com o coeficiente angular $G\beta^2_{Ref}$ do material de referência. Alternativamente, podemos aplicar o método de referência externa da seguinte forma: graficamos $S(2\omega)$ vs. $I(\omega)$ para diversas concentrações de soluto N_{soluto}. Com efeito, obteremos parábolas, sendo o coeficiente de $I^2(\omega)$ dessas parábolas igual $G\left(N_{soluto}\beta^2_{soluto} + N_{solvente}\beta^2_{solvente}\right)$ como preconiza a eq. (3.37). Se graficarmos esses coeficientes em função daquelas diversas concentrações de soluto, teremos uma reta de coeficiente linear $GN_{solvente}\beta^2_{solvente}$ e coeficiente angular $G\beta^2_{soluto}$ cujo valor extraído do gráfico chamaremos de α. Aplicando o mesmo procedimento para uma solução de referência obteremos o correspondente coeficiente angular $G\beta^2_{ref}$ de valor α_{ref}. Então, se fizermos a razão $\alpha/\alpha_{ref} = G\beta^2_{soluto}/G\beta^2_{ref} = \beta^2_{soluto}/\beta^2_{ref}$ poderemos determinar o valor da primeira hiperpolarizabilidade da molécula em questão através de $\beta_{soluto} = \left(\alpha/\alpha_{ref}\right)^{1/2}\beta_{ref}$. Preferimos o método de referência externa ao do da referência interna porque este último exigia o uso do $\beta_{solvente}$. Este é , em geral, muito pequeno comparado com o do soluto de modo que a determinação do coeficiente linear de $\alpha(N)$ ficaria muito prejudicada devido a erros experimentais, mesmo que esses sejam minimizados.

3.4 – Montagem experimental

Na Fig. 3.3 temos um esquema da montagem experimental para a medida de HRS. O nosso objetivo com esta montagem experimental é incidir luz laser em λ = 1064 nm sobre a solução contendo TPyP e medir o espalhamento incoerente do segundo harmônico. Neste experimento utilizamos como fonte de radiação um laser de

Nd:YAG modelo Surelite I20, da Continuum, Q-switched em λ = 1064 nm, gerando pulsos de aproximadamente 10 ns de duração, à taxa de repetição de 10 Hz. A luz do laser é focalizada na amostra que está em uma cubeta de quartzo com faces retangulares, 1 x 1 x 3 cm^3. Para evitar a ionização do material na cubeta e a auto focalização da luz, que seria mais uma fonte de erros na medida, usamos sempre energias de pulso inferiores a 5 mJ. O sistema de coleta do sinal é formado por duas lentes convergentes, com distância focal de 9 cm cada uma, que são usadas para condensar a luz do HRS na fotomultiplicadora. Foi posto um filtro passa alta e um filtro de interferência com pico de transmissão em 532 nm e largura de 10 nm na janela de coleta da fotomultiplicadora. Com isso elimina-se qualquer luz espalhada do laser que esteja misturada ao sinal. O modelo de fotomultiplicadora usado foi o 931B da Hamamatsu, porque possui uma boa eficiência em 532 nm.

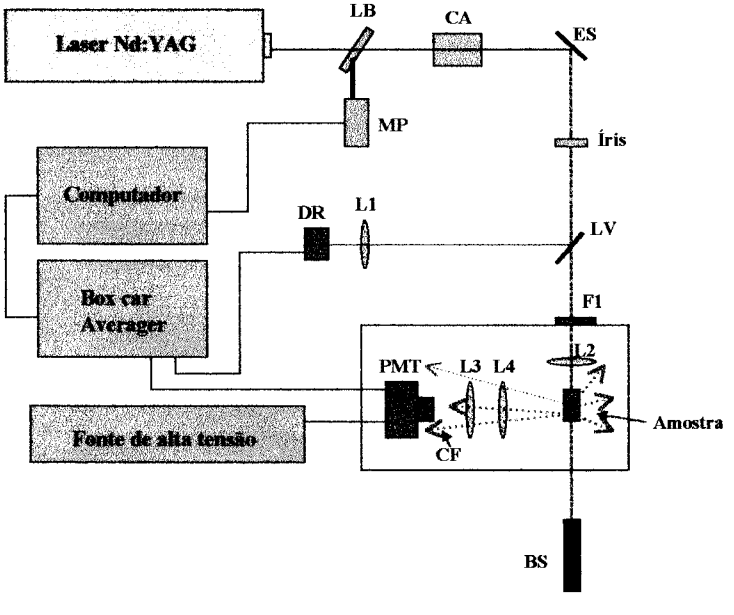

Fig. 3.3 – Montagem experimental do HRS. Usamos um feixe de laser pulsado de 10 ns de duração com taxa de repetição de 10 Hz e $\lambda = 1064\ nm$. PMT é a fotomultiplicadora. LB é a lâmina birrefringente. MP é o motor de passo. CA é a calcita. LV é um divisor de feixe. DR é o detetor de referência. L1, L2, L3 e L4 são lentes. F1 é um filtro passa-baixo. CF é uma associação de filtros que transmite preferencialmente luz em 532 nm.

Como a eficiência de geração de segundo harmônico no HRS é muito baixa, qualquer luz no ambiente pode interferir no resultado, principalmente a luz proveniente da lâmpada flash que propaga junto com o laser. Para eliminar esse problema, a cubeta e o sistema de detecção são montadas dentro de um caixa metálica com duas janelas para a passagem do laser, com filtros passa-baixo que cortam toda a luz visível e transmitem o infravermelho.

Para variar a intensidade da luz incidente sobre a amostra usamos uma lâmina birrefringente que modifica a polarização do laser. A luz que atravessa essa lâmina incide sobre um cristal de calcita que separa espacialmente o feixe em dois, cada qual com a intensidade de uma das componente da polarização do feixe original. Assim, ao girarmos a lâmina birrefringente com a ajuda de um motor de passos, podemos aumentar ou diminuir a intensidade de um desses dois feixes (quando um aumenta de intensidade, o outro diminui e vice-versa). Com uma íris selecionamos um deles, de forma que tínhamos um sistema bem eficiente para variar a intensidade da luz incidente sobre a amostra.

Para a aquisição de dados utilizamos um box car para fazer médias do sinal do detetor de referência e do sinal do HRS proveniente da fotomultiplicadora. Um programa de computador foi utilizado para o armazenamento dos dados e para a automatização do motor de passo que controla a lâmina birrefringente.

3.5 – Resultados e discussão

Como material de referência utilizamos a p-nitroanilina, PNA (ver Fig. 1.6), dissolvida em metanol, por ser um material com sinal de HRS razoável e cujo valor da primeira hiperpolarizabilidade já está bem determinado [6]. Preparamos diversas soluções de PNA, as quais eram previamente filtradas através de filtro Millipore de 0,22 μm, e fizemos várias medidas para cada concentração para obter médias para minimizar erros. Verificou-se o comportamento quadrático do sinal de HRS com a intensidade da luz incidente bem como a dependência linear com a concentração. Nota-se através da

Fig. 3.4, que é uma medida típica, a dependência quadrática. De fato, se convertermos os dois eixos do gráfico para escala logarítmica obteremos uma reta cujo coeficiente angular fica entre 1,9 e 2,1. Isso nos assegura que o que estamos medindo é realmente sinal de HRS.

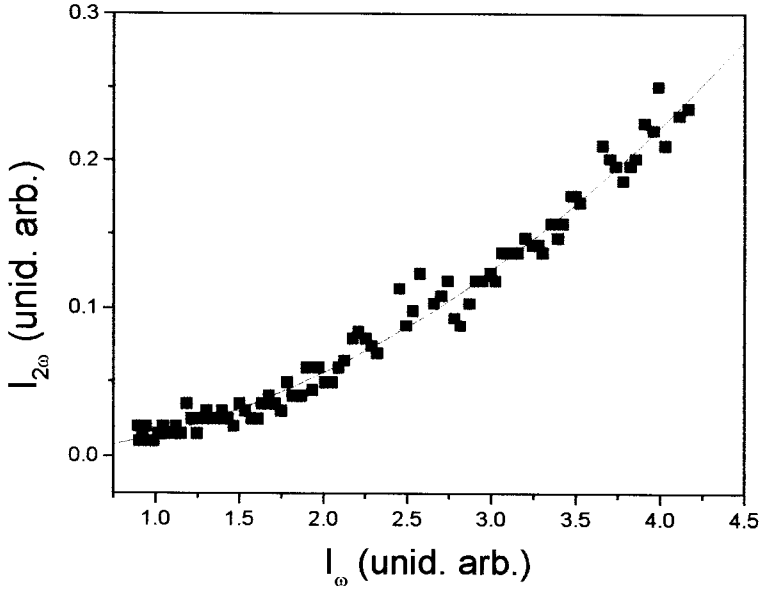

Fig. 3.4 – Sinal de HRS do PNA com concentração de 3.7×10^{19} moléculas/cm^3. A curva vermelha é o ajuste dos pontos experimentais.

A dependência linear com a concentração pode ser observada na Fig. 3.5.

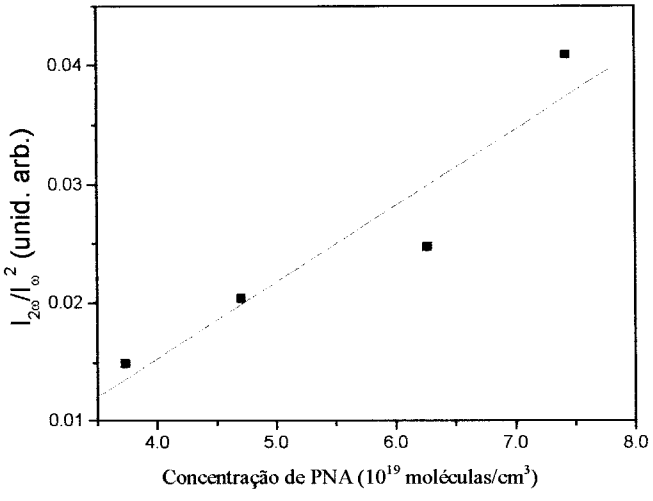

Fig. 3.5 – Sinal de HRS de PNA vs Concentração.

Na Fig. 3.6 está o sinal de HRS da porfirina base livre (TPyP). Tomamos os mesmos cuidados que tivemos com as soluções de PNA: fizemos várias medidas com diversas soluções, todas filtradas com filtro Millipore de 0,22 μm. Novamente pudemos observar o comportamento quadrático com a intensidade da luz incidente.

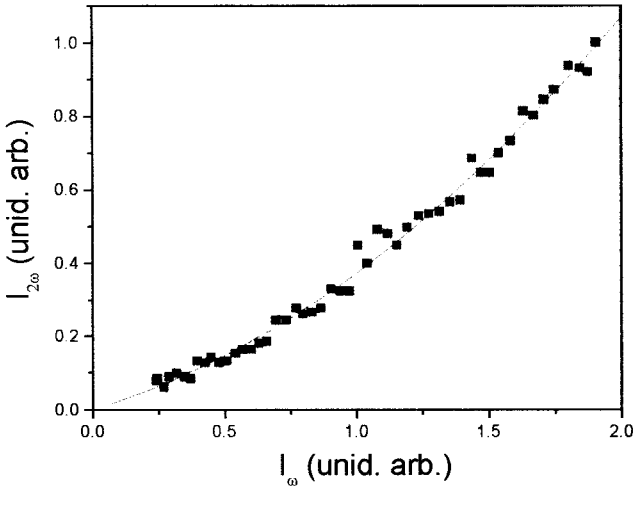

Fig. 3.6 – Sinal de HRS da TPyP vs intensidade da luz incidente. A concentração desta amostra foi de 1.1×10^{16} moléculas/cm^3. A curva em vermelho é o ajuste.

A dependência linear com concentração também se verifica, como vemos na fig. 3.7. Tivemos de observar um limite superior de intensidade de modo que eventuais fluorescências e ionizações não mascarassem o resultado sem que a intensidade fosse muito baixa a ponto de a relação sinal/ruído ser desfavorável. Os equipamentos eletrônicos usados para a aquisição de dados produziam um offset no sinal medido, tanto no eixo vertical, correspondente ao sinal do HRS proveniente da fotomultiplicadora, quanto no eixo horizontal, correspondente ao sinal do detetor de referência. Havia, pois, um deslocamento da curva obtida. No entanto, esse deslocamento não variava com a intensidade do feixe nem com o tempo, como verificamos. Assim pudemos eliminar facilmente esse efeito a partir do gráfico resultante.

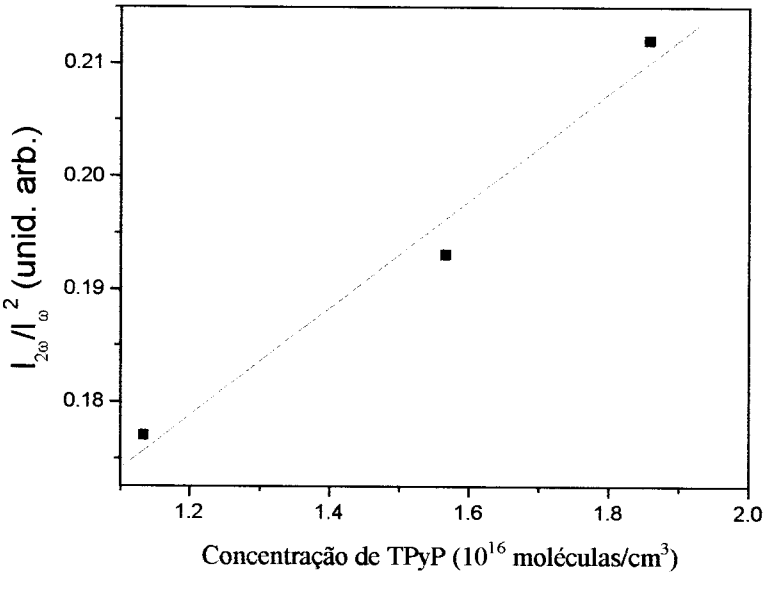

Fig. 3.7 – Sinal de HRS da TPyP vs concentração.

Através do método já descrito na seção anterior, obtivemos o valor da primeira hiperpolarizabilidade (β) da TPyP dissolvida em clorofórmio para o comprimento de onda incidente em 1064 nm. O valor encontrado através do método de referência externa, ao qual nos referimos anteriormente, foi de $\beta = 30\text{x}10^{-28}$ esu. Estimamos um

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

erro de cerca de 10%. Esta estimativa foi corroborada pela medida da primeira hiperpolarizabilidade do DANS, substância cujo valor de β é conhecido, tendo como material de referência o PNA. O valor para o PNA em metanol, para o comprimento de onda que utilizamos (λ = 1064 nm) é de 34×10^{-30} esu, como já está bem determinado na literatura [6]. Ou seja, o valor obtido para a TPyP é em torno de cem vezes maior que o do PNA. Isso já era de se esperar dado que a conjugação na molécula de TPyP é bem maior aliado à assimetria devido aos hidrogênios centrais, fato que discutimos no capítulo 2.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS

[1] B. F. Levine e C.G. Bethea, *J. Chem. Phys.* **63**, 2666 (1975).

[2] P. N. Prasad e D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, Wiley-Interscience, New York, (1991).

[3] K. Clays, E. Hendrickx, Myriam Triest e A. Persoons, *J. Mol. Liquids.* **67**, 133 (1995).

[4] V. Ostroverkhov, R. G. Petschek, K. D. Singer, L. Sukomlinova, R. J. Twieg, S. X. Wang e L. C. Chien, *J. Opt. Soc. Am. B* **17**, 1531 (2000).

[5] R. Bersohn, *J. Chem. Phys.* **45**, 3184 (1966).

[6] K. Clays e A. Persoons, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 3285 (1992).

[7] K. Clays, A. Persoons e L. de Maeyer, *Modern Nonlinear Optics, Part 3, Advances in Chemical Physics Series, Vol. LXXXV*, editado por M. Evans e S. Kielich , John Wiley & Sons (1994).

[8] A. G. Bezerra Jr., *Propriedades Ópticas Não-Lineares de Materiais Orgânicos: Derivados de Retinal e Compostos Mesoiônicos*, Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco (1998).

Capítulo 4

A técnica de varredura-Z

4.1- Introdução

A técnica de varredura-Z foi proposta por Sheik-Bahae *et al.* [1] em 1989, a fim de se medir com precisão o índice de refração não linear de materiais. As outras técnicas disponíveis até então, ou necessitavam de um aparato experimental sofisticado, ou de uma análise detalhada sobre a propagação do feixe de laser no interior da amostra. Dentre estas técnicas, podemos citar: interferometria não linear [2], rotação elíptica [3], mistura de quatro ondas degeneradas [4] e medidas de distorção do feixe [5]. A técnica de varredura-Z (VZ) baseia-se no princípio de distorção espacial do feixe através da automodulação de fase. Esta técnica consiste, basicamente, em medir a potência do feixe transmitida pela abertura de uma íris à medida que se varia a posição z da amostra em torno do foco de uma lente. Normaliza-se, então, esta potência dividindo-a pela transmissão quando a amostra está longe do foco para eliminar contribuições de efeitos lineares.

4.2- Montagem experimental

A técnica de varredura-Z baseia-se na medida da potência transmitida de um feixe gaussiano [6] focalizado após este atravessar a amostra em estudo. A fim de se eliminar contribuições de efeitos lineares, a potência transmitida é normalizada. Isto é feito dividindo-se a transmissão ao longo da variação de z pela transmissão quando a amostra está longe do foco. Procedendo desta maneira, o que obtemos é a transmitância normalizada (T(z)) em função da posição z da amostra. O aparato experimental é mostrado na Fig. 4.1.

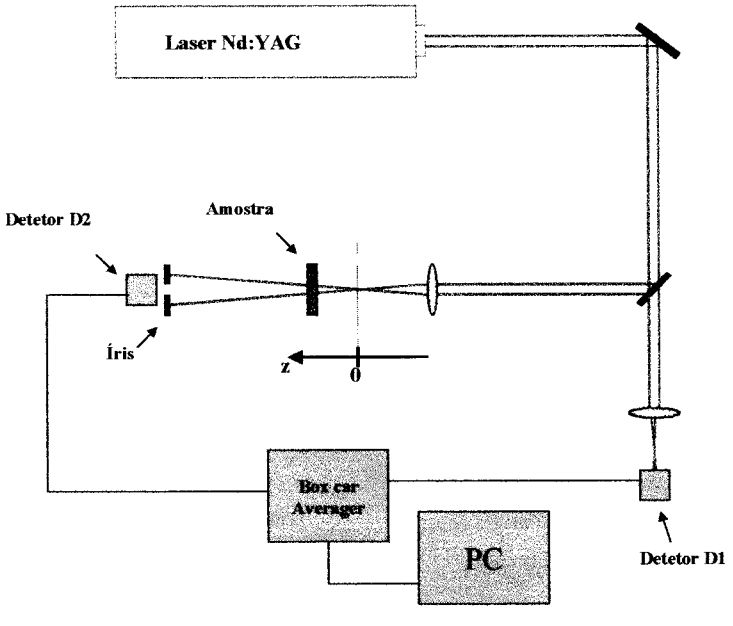

Fig. 4.1 – Montagem experimental da técnica de varredura Z.

Um feixe de perfil transversal gaussiano é focalizado numa determinada região do espaço. O eixo z determina a direção de propagação desse feixe, sendo o foco localizado em z = 0, como foi convencionado por Sheik-Bahae *et al.* [1]. O feixe, após atravessar a amostra, incide sobre uma abertura finita de modo que somente sua região

central chegue até o detetor D2. O detetor D1 é usado para monitorar as flutuações do laser. A região de $z > 0$ é aquela localizada entre o foco e a abertura.

Utilizemos como exemplo de amostra um meio tipo Kerr, cujo índice de refração não linear, n_2, seja maior que zero. Inicialmente, a amostra está na região de $z < 0$ suficientemente distante do foco de modo que efeitos não lineares sejam incomensuravelmente pequenos. Translada-se, então, o material em direção ao foco. Nas proximidades de $z = 0$, a intensidade é suficientemente alta para gerar o efeito de automodulação de fase. Devido ao perfil gaussiano do feixe e ao fato de que $n_2 > 0$, a amostra passa a atuar como lente convergente, dado que o índice de refração diminui a partir do centro do feixe em direção às bordas. Com isso, ocorre uma divergência do feixe na abertura, o que diminui a transmitância. Quando a amostra encontra-se em $z = 0$, sendo esta delgada, não se observa mudança relevante no campo distante em relação ao que se tem quando a amostra está longe do foco. Para $z > 0$, o efeito de lente convergente tende a colimar o feixe de tal forma que $T(z)$ aumenta. A Fig. 4.2 ilustra o processo que acabamos de descrever:

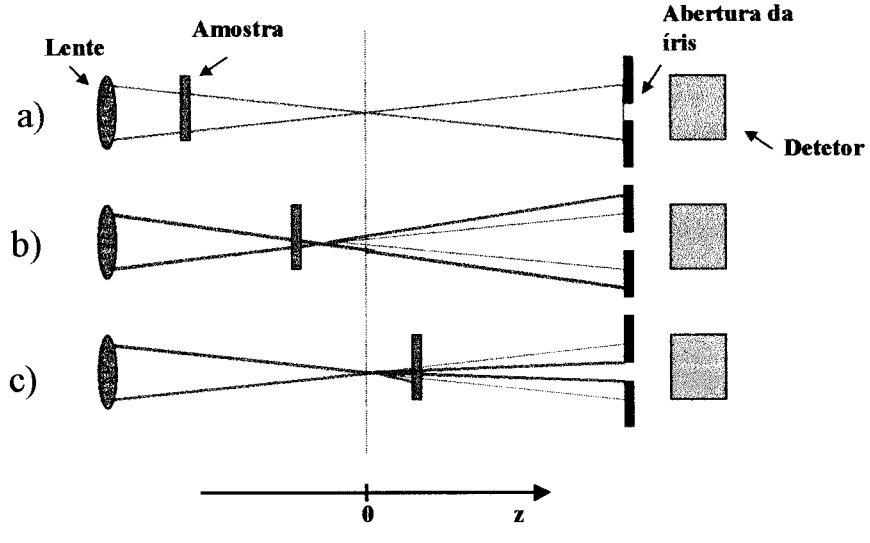

Figura 4.2- Automodulação de fase provocando efeito de lente convergente devido a $n_2 > 0$. Em a) a amostra está longe do foco e por isso não altera a fase do feixe. Quando se aproxima do foco pela esquerda (caso b) é induzida uma divergência na abertura. Em c) a amostra está no lado de +z e induz uma convergência do feixe na abertura.

Desse comportamento resulta um mínimo de transmissão pré-focal (vale) e um máximo de transmissão pós-focal (pico) como podemos ver na Fig. 4.3. Nesse caso, denominamos T(z) como uma varredura Z de uma não linearidade refrativa positiva. Com $n_2 < 0$ é induzido um efeito de lente divergente resultando numa gráfico análogo ao do caso anterior, a menos da posições do pico e do vale, que são invertidas em relação a z = 0, como podemos concluir facilmente. A este ponto já podemos perceber que através da medida da varredura Z podemos determinar diretamente o sinal da não linearidade refrativa do material. Nota-se que durante toda a medida, o detetor D2 mede os efeitos lineares e não lineares, bem como as flutuações do laser, ao passo que D1 mede apenas esse último. Assim, ao dividirmos o sinal de D2 pelo sinal de D1, eliminamos os efeitos devido às flutuações do laser.

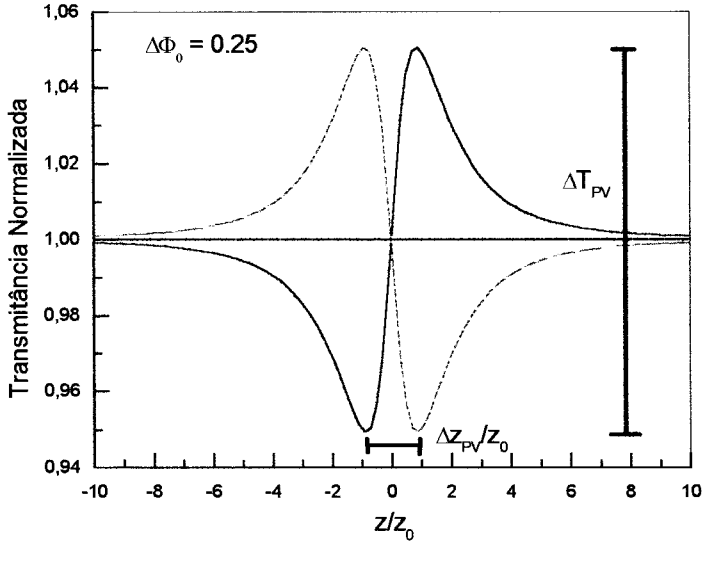

Fig. 4.3 – Simulação ilustrativa do comportamento da transmitância normalizada ao longo da posição relativa z/z_0. A curva vermelha corresponde a um meio com $n_2 < 0$ e a preta está relacionada ao caso em que $n_2 > 0$.

No exemplo dado supusemos implicitamente, para simplificar a análise, a não existência de não linearidades absorcivas. A sensibilidade da técnica à refração não linear deve-se à abertura finita. Se esta é retirada e toda a radiação transmitida focalizada

sobre D2, podemos determinar a não linearidade absorciva. No entanto, neste caso a informação sobre n_2 se perde. Vemos então que com a técnica de VZ podemos determinar separadamente a refração e a absorção não lineares.

4.3- Aspectos teóricos da VZ

4.3.1 - Refração não linear

Abordaremos nessa seção os fundamentos teóricos da técnica de VZ. Consideraremos não linearidades cúbicas, nas quais o índice de refração é expresso em termos do índice não linear n_2 (m^2/W) através de

$$n = n_0 + \frac{n_2}{2}|E|^2 \tag{4.1}$$

Supondo um feixe gaussiano TEM_{00} de cintura w_0 propagando-se na direção z temos que

$$E(z,r,t) = E_0(t)\frac{w_0}{w(z)}\exp\left(-\frac{r^2}{w^2(z)} - \frac{ikr^2}{2R(z)}\right)\exp^{-i\phi(z,t)} \tag{4.2}$$

onde $w^2(z) = w_0^2(1 + z^2/z_0^2)$ é o raio do feixe, $R(z) = z(1 + z_0^2/z^2)$ é o raio de curvatura da frente de onda, $z_0 = kw_0^2/2$ é o intervalo de Rayleigh, $k = 2\pi/\lambda$ é o vetor de onda, e λ é o comprimento de onda da radiação laser. $E_0(t)$ é a intensidade do campo elétrico no foco e contém o envelope temporal do pulso do laser. O termo $e^{-i\phi(z,t)}$ contém todas as variações de fase radialmente uniformes.

Supusemos que a espessura da amostra L é suficientemente pequena para que mudanças no diâmetro do feixe dentro da amostra, devido tanto à difração quanto à

refração não linear, possam ser desprezadas. Em outras palavra, é necessário que $L < z_0$, como verificaram Sheik-Bahae *et al.* [1]. Tal suposição simplifica o problema de tal forma que a amplitude $\sqrt{I}$ e a fase ϕ do campo elétrico em função de z' são governadas pelo regime SVEA ("Slowly Varying Envelope Aproximation") de acordo com as equações:

$$\frac{d\Delta\phi}{dz'} = \Delta n(I)k \tag{4.3}$$

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha(I)I \tag{4.4}$$

onde z' é a profundidade de propagação dentro da amostra e $\alpha(I)$ geralmente possui termos de absorção linear e não linear. Numa primeira análise desprezaremos a não linearidade absorciva de modo que a partir das equações anteriores obtemos:

$$\Delta\phi(z,r,t) = \Delta\phi_0(z,t)\exp\left(-\frac{2r^2}{w^2(z)}\right) \tag{4.5}$$

com

$$\Delta\phi_0(z,t) = \frac{\Delta\Phi_0(t)}{1+z^2/z_0^2} \tag{4.6}$$

$\Delta\Phi_0(t) = kn_2 I_0(t)L_{ef}$, onde $L_{ef} = (1-e^{\alpha L})/\alpha$ e α é o coeficiente de absorção linear. O campo elétrico complexo ao sair da amostra, E_s, contém agora a distorção de fase não linear :

$$E_s(z,r,t) = E(z,r,t)e^{-\alpha l/2}e^{i\Delta\phi(z,r,t)} \tag{4.7}$$

Podemos obter o padrão do feixe no plano de abertura usando o método de decomposição gaussiana, o qual trata o campo elétrico complexo como uma soma de vários feixes gaussianos, após a expansão da fase não linear em série de Taylor:

$$e^{i\Delta\phi(z,r,t)} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\phi_0(z,t)]^m}{m!} e^{-2mr^2/w^2(z)} \tag{4.8}$$

Cada feixe gaussiano pode agora ser propagado até o plano da abertura, onde vão se encontrar para reconstruir o feixe resultante. Desta forma, o campo elétrico na abertura, E_a, é dado por:

$$E_a(r,t) = E(z,r=0,t)e^{-\alpha L/2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\phi_0(z,t)]^m}{m!} \frac{w_{m0}}{w_m} \exp\left(-\frac{r^2}{w_m^2} - \frac{ikr^2}{2R_m} + i\theta_m \right) \tag{4.9}$$

com

$$w_{m0}^2 = \frac{w^2(z)}{2m+1} \tag{4.10}$$

$$w_m^2 = w_{mo}^2 \left[g^2 + \frac{d^2}{d_m^2} \right] \tag{4.11}$$

$$g = 1 + \frac{d}{R(z)} \tag{4.12}$$

onde d é a distância da amostra até a abertura, $d_m = kw_{m0}^2/2$.

$$R_m = d\left[1 - \frac{g}{g^2 + d^2/d_m^2} \right] \tag{4.13}$$

e

$$\theta_m = \tan^{-1}\left[\frac{d/d_m}{g} \right] \tag{4.14}$$

A potência transmitida, P_T, através da abertura é obtida integrando-se espacialmente $E_a(r,t)$ de r = 0 até r = r_a. Com isso temos que:

$$P_T(\Delta\Phi_0(t)) = c\varepsilon_0 n_0 \pi \int_0^{r_a} |E_a(r,t)|^2 r dr \tag{4.15}$$

onde ε_0 é a permissividade elétrica do vácuo. A transmitância normalizada T(z) pode ser escrita como:

$$T(z) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} P_T(\Delta\Phi_0(t))dt}{S\int_{-\infty}^{\infty} P_i(t)dt} \tag{4.16}$$

onde $S = 1 - \exp(-2r_a^2/w_a^2)$ é a transmitância linear da abertura, $P_i = \pi w_0^2 I_0(t)/2$ é a potência instantânea do feixe dentro da amostra e w_0 é o raio do feixe na abertura no regime linear. Como dissemos anteriormente, a sensibilidade da técnica decresce com o aumento da abertura. Se $\Delta\phi_0$ for pequeno, a distância do pico e do vale em relação ao foco é a mesma. No entanto, para distorções maiores de fase $(|\Delta\phi_0| > 1)$ deixa de haver esta simetria e ambos, pico e vale, deslocam-se na direção de $\pm z$ dependendo do sinal da não linearidade $(\pm\Delta\phi_0)$. Contudo, a separação entre eles permanece aproximadamente constante:

$$\Delta z_{PV} = 1.7 z_0 \tag{4.17}$$

Além da distância pico-vale (ΔZ_{PV}), também podemos obter com a técnica deVZ a diferença entre as transmitâncias normalizadas do pico e do vale (ΔT_{PV}). Existe uma relação linear entre ΔT_{PV} e a variação da fase no foco, para várias aberturas S, dada pela equação [1]:

$$\Delta T_{PV} = 0.406(1-S)^{0.25}|\Delta\Phi_0| \tag{4.18}$$

para $|\Delta\Phi| \leq \pi$.

A partir desta expressão podemos encontrar o valor de n_2:

$$n_2 = \frac{\Delta T_{PV}\lambda}{0.406(1-S)^{0.25}2\pi I_0 L_{ef}} \tag{4.19}$$

Convém lembrar que a decomposição gaussiana que usamos não se aplica ao caso em que efeitos ópticos saturam com a intensidade da luz incidente, conhecidos como absorvedores saturáveis. Nos casos em que ocorre tal saturação, deve-se tratar o resultado obtido através de uma abordagem que utiliza a transformada de Hankel de ordem zero [7].

4.3.2- Absorção não linear

A não linearidade absorciva em materiais pode estar relacionada com transições ressonantes de um ou vários fótons ou à saturação da absorção de um fóton. Tais efeitos podem ocorrer simultaneamente à refração não linear. Como visto anteriormente, a técnica de VZ pode discriminar esses dois efeitos. Para se medir a absorção basta que se remova a abertura, o que corresponde a $S = 1$, obtendo-se uma curva simétrica em relação ao plano focal. Podemos ainda distinguir entre não linearidades absorcivas ligadas à saturação da absorção, o que ocasiona um aumento da transmitância, e a absorção de vários fótons ou absorção saturada reversa, o que provoca uma diminuição na transmitância. A partir dessas curvas, obtemos as contribuições dos efeitos relacionados ao coeficiente de absorção não linear.

Geralmente, as não linearidades absorcivas e refrativas ocorrem simultaneamente. Para se obter apenas a primeira, é necessário remover a abertura. Para

se obter a segunda, faz-se a razão entre uma medida com abertura finita $(S < 1)$ e outra sem abertura $(S = 1)$ de modo a eliminar o efeito absorcivo.

A Fig. 4.4 ilustra o que acabamos de dizer. Em (a) tem-se o sinal de uma VZ com ambos os efeitos $(S < 1)$. Já em (b) a abertura é retirada $(S = 1)$, o que nos permite observar somente a absorção não linear (no caso absorção saturada reversa). Em (c) temos a razão a qual nos referimos em que se apresenta somente o efeito refrativo.

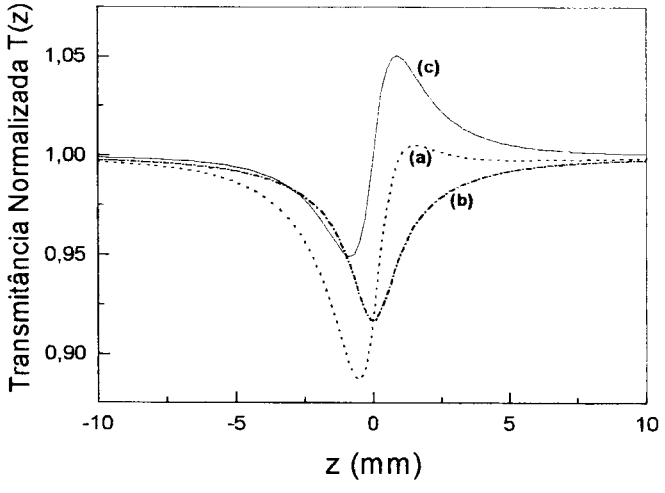

Fig. 4.4 – Simulação teórica de uma VZ apresentando efeitos de absorção e refração não lineares. A curva (a) representa a medida com abertura finita $(S < 1)$, a medida sem abertura $(S = 1)$ é representada pela curva (b), enquanto que a curva (c) é a razão entre as curvas (a) e (b) contendo apenas o efeito refrativo.

4.4- Absorção saturada e absorção saturada reversa (ASR)

Geralmente, processos absorcivos em altas intensidades de luz laser produzem saturação da absorção ou absorção saturada reversa (ASR). Este último efeito vem sendo utilizado, por exemplo, em processos de limitação óptica. Esses dois processos são bastante análogos entre si. Contudo, a ASR diminui a transmissão T(z) com o aumento

da intensidade da luz incidente, ao passo que a saturação da absorção a aumenta. Para ilustrar o mecanismo responsável por esses dois efeitos, consideremos um esquema simplificado de níveis, mostrado na Fig. 4.5. Para este sistema, podemos escrever a seção de choque efetiva de absorção como:

$$\sigma_{ef} = \eta_0\sigma_{01} + \eta_1\sigma_{12} = \sigma_{01} + \eta_1(\sigma_{12} - \sigma_{01}) \tag{4.20}$$

onde usamos $\eta_0 + \eta_1 = 1$, sendo η_i a fração de moléculas no estado $|i\rangle$ e σ_{01} e σ_{12} são as seções de choque de absorção das transições $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ e $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$, respectivamente. A Fig. 4.5 ilustra este sistema de níveis, sendo τ_{ij} é o tempo de relaxação do estado $|i\rangle$ para o estado $|j\rangle$.

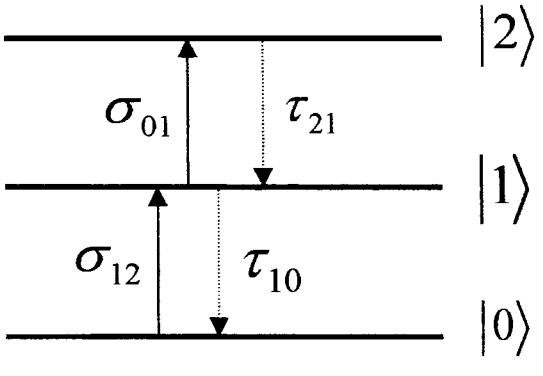

Fig. 4.5 – Sistema de níveis simplificado para ilustras os efeitos de absorção saturada e absorção saturada reversa.

Quando uma luz intensa incide sobre o material, parte da população do estado fundamental passa a popular o primeiro estado excitado. Com isso, a seção de choque efetiva, σ_{ef}, que só recebia contribuição de σ_{01}, passa a ser influenciada por σ_{12}. Neste ponto temos que considerar duas situações: $\sigma_{12} > \sigma_{01}$ e $\sigma_{12} < \sigma_{01}$. No primeiro caso, inspecionando a eq. (4.20), vemos que σ_{ef} passa a ser maior que σ_{01}. Desta forma, há uma diminuição da transmissão, num efeito denominado de saturação da absorção. No

segundo caso ocorre o oposto, ou seja, a transmissão aumenta, e nesse caso dizemos que há o efeito da absorção saturada reversa. A eficiência deste efeito será tanto maior quanto maior for a eficiência do sistema em despopular o estado fundamental e popular o estado excitado. Devemos supor também que a duração do pulso do laser deve ser menor que o tempo de relaxação τ_{10}, de modo que o primeiro estado excitado seja populado a tempo de ser "visto" pelo pulso de radiação. Em geral, para compostos macrocíclicos, o tempo de relaxação do segundo estado excitado para o primeiro, τ_{21}, é sempre menor que τ_{10}. Assim, podemos nos assegurar que não há população apreciável no nível $|2\rangle$.

4.5- A técnica de VZ com trem de pulsos (VZTP)

A técnica de varredura Z com trem de pulsos nos permite discriminar entre efeitos não lineares rápidos e lentos, como o faz a técnica VZ com dois feixes, tendo a vantagem de viabilizar a investigação de processos acumulativos [7]. Essa técnica utiliza como fonte de excitação um laser Nd:YAG, "Q-switched/ mode-locked" com largura de pulsos de aproximadamente 100 ps. O perfil temporal dos pulsos em regime "Q-switched" é dado por uma envoltória com aproximadamente 250 ns de largura temporal, possuindo 20 pulsos separados por 13 ns, conforme mostra a Fig. 4.6.

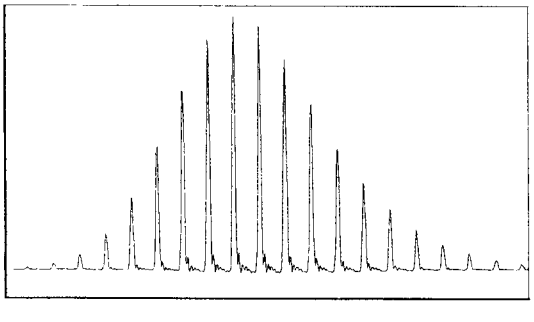

Fig. 4.6 – Trem de pulsos Q-switched/modelocked do laser de Nd:YAG.

No caso de processos eletrônicos rápidos (tempo de reposta menor que 13 ns), cada pulso individual apresenta um efeito não linear proporcional à sua intensidade, o que caracteriza uma não linearidade instantânea. Assim, à medida que se varia a posição da amostra, a forma do envelope "Q-switch" permanece inalterada. Para efeitos cuja duração é da ordem ou maior que o tempo de separação entre os pulsos (13 ns), ocorre uma distorção no envelope devido à contribuição acumulativa dos pulsos anteriores. A Fig. 4.7 ilustra esses processos.

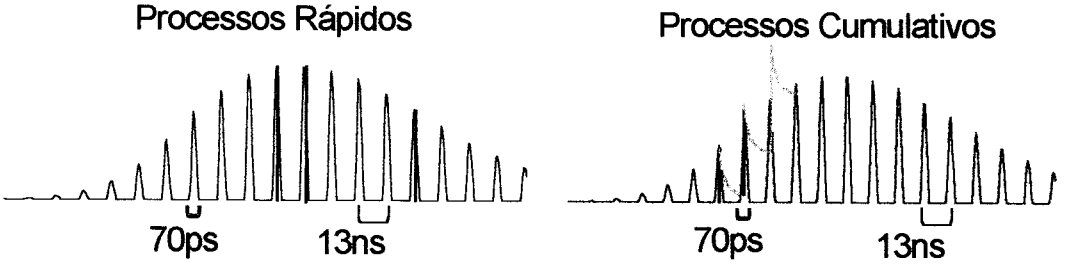

Fig. 4.7 – Simulação dos efeitos rápidos e cumulativos sobre o trem de pulsos

O resultado de uma varredura Z com trem de pulsos faz-se através da aquisição de medidas relativas a três posições da amostra ao longo do eixo z. Uma delas no pico da transmitância, a outra no mínimo e a terceira longe do foco.

A relação entre a variação da transmitância normalizada entre o pico e o vale (ΔT_{PV}) com a mudança de fase não linear $(\Delta\phi_{NL} = (2\pi/\lambda)\Delta n L_{ef})$ é dada pela eq. (4.18). Com isso, obtemos um mapa da evolução temporal ao longo da envoltória "Q-switched", a partir da qual podemos verificar a existência de processos acumulativos, se for o caso.

4.5.1- Análise teórica e aparato experimental

Para uma não linearidade instantânea, com tempos de resposta menores que a largura do pulso do laser, temos para um pulso de perfil temporal gaussiano [8]:

$$\langle \Delta n \rangle_j = \frac{n_{2e} I_j}{\sqrt{2}} \tag{4.21}$$

onde I_j é a intensidade do j-ésimo pulso e n_2 é o índice não linear associado aos estados eletrônicos instantâneos. Para incluir os efeitos de longa duração devemos adicionar um termo que descreverá o efeito acumulativo. Este termo depende da fluência do pulso e é dado pela expressão:

$$\langle \Delta n_c \rangle_j = n_{2c} F_j / 2 \tag{4.22}$$

onde $F_j = \int I_j(t')dt'$ é a fluência do j-ésimo pulso e n_{2C} é o índice de refração referente ao efeito cumulativo. Devemos ainda considerar os efeitos dos pulso anteriores de modo que podemos escrever:

$$\langle \Delta n \rangle_j = \frac{n_{2e} I_j}{\sqrt{2}} + \frac{n_{2c}}{2} \sum_{i \le j} F_i \exp[-(j-i)\Delta t/\tau] \tag{4.23}$$

onde Δt é o intervalo de tempo entre dois pulsos consecutivos no trem de pulsos. A exponencial do segundo termo descreve a relaxação dos efeitos relacionados à população dos estados excitados. Essa equação pode ser utilizada para se fazer os ajustes dos dados experimentais a fim de se determinar o tempo de resposta e o índice de refração não linear.

Há casos em que a envoltória completa não permite a investigação detalhada de processos rápidos. Como esses efeitos são proporcionais à intensidade, devemos analisar

os picos de maiores intensidades, dado que a relação sinal/ruído dos pulsos menos intensos impossibilitaria uma medida confiável. Temos que analisar, então, os pulsos mais intensos. Todavia, os pulsos mais intensos incluem eventuais contribuições de efeitos acumulativos dos pulsos anteriores. Podemos nos esquivar deste problema usando um trem de pulsos truncado, como mostra a Fig. 4.8. Isso pode ser obtido com a utilização de uma célula Pockels. Nota-se que, neste caso, já o primeiro pico nos possibilita inferir sobre efeitos rápidos, dado que este é suficientemente intenso e livre de influência de efeitos acumulativos.

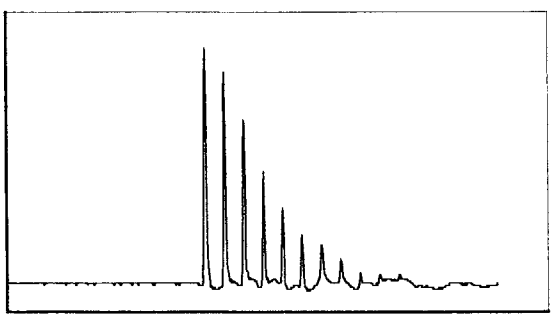

Fig. 4.8 – Ilustração do perfil temporal do trem de pulsos truncado

O aparato experimental da técnica de VZ com trem de pulsos é apresentado na Fig. 4.9, e assemelha-se muito ao da técnica VZ convencional.

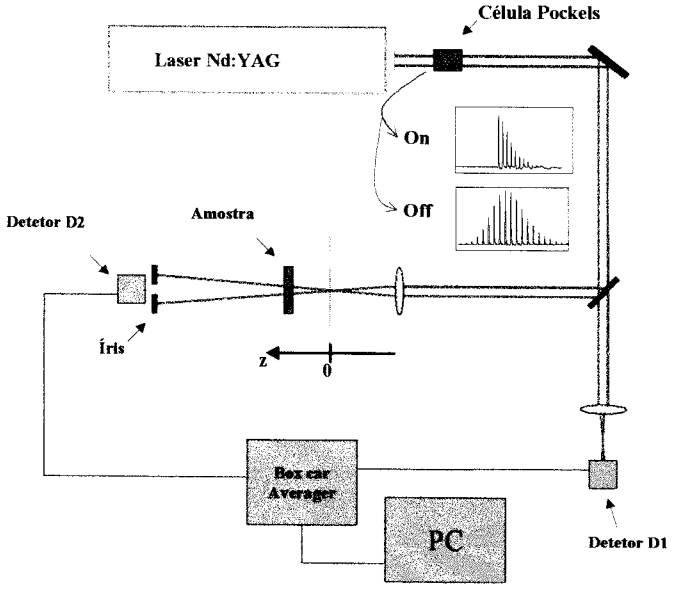

Fig. 4.9 – Montagem experimental da técnica de VZTP. Com a célula Pockels ligada obtém-se o trem de pulsos truncado.

4.6 – Análise e discussão dos resultados.

Fizemos VZTP sem a abertura, focalizando toda a luz transmitida no detetor D2, a fim de medir processos não lineares absorcivos. Com isso, obtivemos a evolução da transmitância normalizada, T(z), para a TPyP ao longo de um trem de pulsos, conforme mostra a Fig. 4.10. Na maneira que convencionamos, o pulso mais intenso está na posição zero. De pronto, podemos concluir que há efeito acumulativo, ou seja, efeito cuja relaxação excede aos 13 ns de separação entre os pulsos, pelo fato de T(z) não ser simétrica em relação ao pulso zero. Essa curva deve-se ao efeito da absorção saturada reversa (ASR), pois a transmitância diminui com o aumento de intensidade. Nota-se também que a transmitância começa a aumentar a partir do pulso -2. Podemos supor então que estados com seção de choque maior que a do estado fundamental passam a ser populados e que o tempo de relaxação desses seja superior ou pelo menos da mesma ordem que o do estado fundamental. Devemos lembrar que tempo de relaxação não é o tempo a partir do qual todas as moléculas decaem. A quantidade de moléculas em

determinado estado decai exponencialmente de modo que por tempo de relaxação entende-se o tempo no qual em torno de 63 % das moléculas terão decaído. Por isso não é estritamente necessário que o tempo de relaxação seja superior ao do estado fundamental para que haja o referido efeito acumulativo.

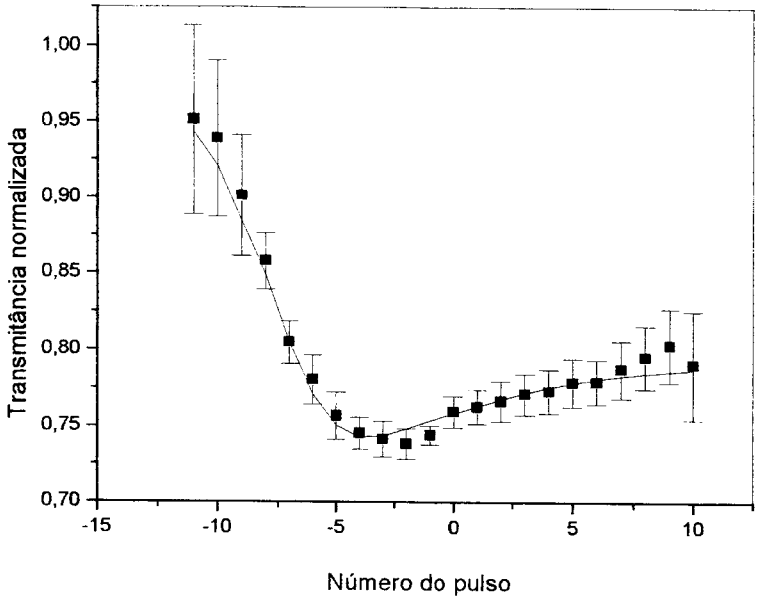

Fig. 4.10 – Transmitância normalizada para um trem de pulsos evidenciando efeito acumulativo e absorção saturada reversa da TPyP. A linha contínua é o ajuste teórico através do modelo de cinco níveis.

Para podermos extrair os valores das seções de choque dos estado excitados e dos tempos de relaxação tivemos de lançar mão do modelo de cinco níveis, o qual é comumente usado para descrever propriedades fotofísicas de porfirinas [9]. Este modelo teórico consiste num estado fundamental singleto $|0\rangle$, dois estados singletos excitados $|1\rangle$ e $|2\rangle$, e dois estados tripletos excitados $|3\rangle$ e $|4\rangle$, de acordo com o que representa a Fig. 4.11.

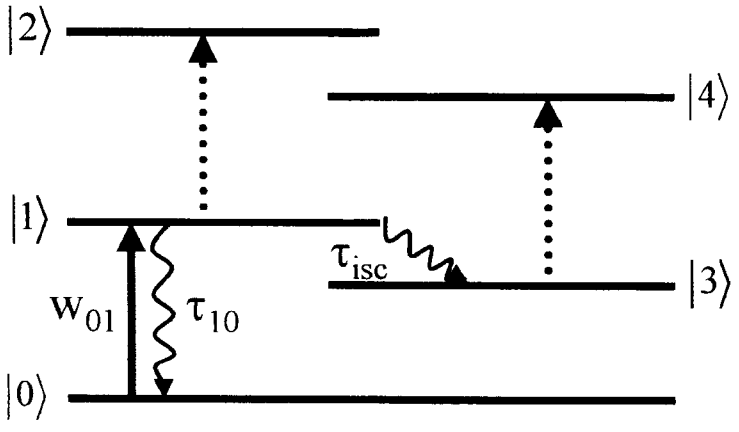

Fig. 4.11 – Diagrama de níveis usado no modelo teórico para simular os resultados experimentais. W_{01} é a taxa de bombeio de estado fundamental para o estado excitado; τ_{10} é o tempo de relaxação do primeiro estado excitado singleto para o estado fundamental e τ_{isc} é o tempo de relaxação do primeiro estado excitado para o primeiro estado excitado tripleto.

A banda Q, a qual nos referimos no Capítulo 2, corresponde à transição $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$, e é excitada pelo comprimento de onda que utilizamos nesta medida (λ = 532 nm). As moléculas excitadas para o nível $|1\rangle$ podem tanto decair radiativamente para o estado fundamental $|0\rangle$, com tempo de decaimento τ_{10}, quanto sofrerem um cruzamento entre sistemas com tempo de cruzamento τ_{isc}. Neste modelo consideramos o tempo de vida dos estado singleto $|2\rangle$ e tripleto $|4\rangle$ como sendo muito menores que o da duração do pulso, de modo que estes estados não são populados. Consideramos, também, que o tempo de vida do estado tripleto $|3\rangle$ é infinito (da ordem de microssegundos) em comparação com o tempo de separação entre os pulsos (13 ns). Baseado neste modelo escrevemos as seguintes equações de taxa para as populações das moléculas nos estados:

$$\frac{dn_0}{dt} = -n_0 W_{01} + \frac{n_1}{\tau_{10}} \tag{4.24}$$

$$\frac{dn_1}{dt} = n_0 W_{01} - \frac{n_1}{\tau_{10}} - \frac{n_1}{\tau_{isc}} \tag{4.25}$$

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

$$\frac{dn_3}{dt} = \frac{n_1}{\tau_{isc}} \tag{4.26}$$

onde a taxa de bombeio pode ser escrita como $W_{01} = \frac{\sigma_{01}}{h\nu} I$, sendo $I = I(t)$ a intensidade do pulso, h é a constante de Planck e ν é a freqüência da radiação, σ_{0l} é a seção de choque do estado fundamental e n_i é a fração de moléculas no estado $|i\rangle$. Asumimos que $n_0 + n_1 + n_3 = 1$. Resolvendo numericamente este sistema de equações, obtemos a fração de moléculas em cada nível e, com isso, determinamos a evolução temporal da absorção não linear durante cada pulso através de [10]:

$$\alpha(t) = N\left(n_0\sigma_{01} + n_1\sigma_{12}^S + n_3\sigma_{34}^T\right) \tag{4.27}$$

onde N é a concentração molecular da solução, σ_{if} é a seção de choque da transição $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$. Os sobrescritos S e T referem-se a estados singletos e tripletos, respectivamente. O valor de σ_{01} foi determinado através da medida de absorção linear, como descrito no Capítulo 2. Foram feitos os ajustes dos parâmetros de tal forma que a curva de transmitância obtida do modelo teórico entrasse em concordância com os dados experimentais. O ajuste corresponde à curva contínua mostrada na Fig. 4.11. Na Tabela 4.1 estão os valores dos parâmetros encontrados para a TPyP dentro de um erro estimado de 10 %. No capítulo 5 discutiremos sobre estes resultados.

Tabela 4.1 - Valores dos parâmetros espectroscópicos obtidos através das medidas de absorbância e dos ajustes das medidas de absorção não linear utilizando VZTP.

$\sigma_{01}\left(x10^{-17}cm^2\right)$	$\sigma_{12}^S\left(x10^{-17}cm^2\right)$	$\sigma_{34}^T\left(x10^{-17}cm^2\right)$	$\tau_{10}(ns)$	$\tau_{isc}(ns)$
1,7	6,5	2,1	9,5	30

Apesar de não termos feito medida para o índice de refração não linear, sabemos, da tabela, que ele dever ser menor que zero porque a transmissão normalizada diminui com a intensidade do feixe incidente devido a razões já discutidas na seção 4.4. Esses dados, juntamente com os obtidos através da medida de fluorescência e do HRS nos darão bastante informações sobre as propriedades ópticas da TPyP. O capítulo seguinte recapitula os resultados obtidos neste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. Wei, D. Hagan, E. W. Van Stryland, IEEE J. Quantum Electronics. **QE-26**, 760 (1990).

[2] M. J. Weber, D. Milam and W. L. Smith, Opt. Eng. **17**, 463 (1978).

[3] A. Owyoung, IEEE J. Quantum Electronics. **QE-9**, 1064 (1973).

[4] S. R. Friberg and P. W. Smith, IEEE J. Quantum electron. **QE-23**, 2098 (1987).

[5] W.E. Williams, M. J. Soileau and E.W. Van Stryland, Opt. Commun, **50**, 256 (1984).

[6] A. Yariv, *"Quantum Electronics"*, John Wiley & Dons, 3nd edition (1988).

[7] L. C. Oliveira, T. Catunda and S. C. Zílio, Jpn. Appl. Phys. **35**, 2649 (1996).

[8] L. Misoguti, C. R. Mendonça and S. C. Zilio, Appl. Phys. Lett. **74**, 1531 (1999).

[9] K. Kalyanasundaram, *Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes*, Academic Press, San Diego (1992).

[10] C. R. Mendonça, *Dinâmica de não linearidades ópticas em macromoléculas e oligômeros*. Tese de doutorado apresentada ao IFSC/USP (2000).

Capítulo 5

Conclusões e perpectivas

Neste trabalho fizemos um estudo das propriedades ópticas da tetrapiridilporfirina (TPyP). Através da medida de absorbância medimos a seção de choque do estado fundamental, σ_{01}, e com a medida da fluorescência obtivemos o tempo de relaxação para a excitação em 532 nm. Com HRS determinamos o valor da primeira hiperpolarizabilidade β para λ=1064 nm usando-se clorofórmio como solvente. Utilizando a técnica da varredura Z com trem de pulsos (VZTP) [1] encontramos os valores dos parâmetros do modelo de cinco níveis apresentados no capítulo 4, sejam eles: o tempo de vida do primeiro estado excitado, τ_{10}; o tempo de cruzamento entre sistemas, τ_{isc}; a seção de choque estado excitado singleto, σ_{12}^{S} e a seção de choque do estado excitado tripleto, σ_{34}^{T}. Na tabela 4.1 constam os valores dos parâmetros espectroscópicos obtidos através da VZTP e no Capítulo 3 determinamos o valor de β.

A discordância entre o tempo de relaxação medido pelo espectro de fluorescência e o determinado pelo modelo de cinco níveis está dentro do erro experimental. Devemos salientar que a determinação deste tempo pelo modelo de cinco níveis envolveu ajustes dos parâmetros de tal forma a reproduzir os dados experimentais. No entanto não podemos assegurar que este seja o único conjunto de parâmetros que satisfaçam esta condição. Retomemos a Fig. 4.10 de absorção não linear obtido através da VZTP e

justifiquemos, fenomenologicamente, o comportamento da transmitância normalizada ao longo do trem de pulsos à luz do modelo de cinco níveis que usamos. Notamos que a transmitância decresce no início. Isso é devido ao fato de que a seção de choque do estado excitado singleto é maior do que a seção de choque do estado fundamental. Além disso o tempo de vida do estado excitado singleto, $\tau_{10}(ns)$, é da mesma ordem que o da separação temporal entre os pulsos. Então quando o primeiro pulso chega, o primeiro estado excitado passa a ser populado, assim, o segundo pulso encontra moléculas no primeiro estado excitado cuja seção de choque é maior que a do estado fundamental. Logo podemos entender, devido a este efeito acumulativo, o decréscimo da transmitância à medida que os pulsos incidem sobre a amostra, contudo, ainda resta-nos justificar o porquê do aumento de transmitância a partir do pulso –7 (aproximadamente). Podemos explicar isso, se considerarmos que o tempo de cruzamento entre sistemas, $\tau_{isc}(ns)$ é de 30 ns, ou seja, bem maior que a distância temporal entre os pulsos. Assim, logo de início, o estado tripleto $|3\rangle$ está despopulado e a partir do oitavo, nono pulso (aproximadamente) começa a ter população suficiente para ser predominante na absorção. Sendo a seção de choque deste estado, σ_{34}^{T}, maior que a seção de choque do estado fundamental σ_{01}, porém menor que a do estado excitado σ_{12}, a transmissão normalizada será menor que 1, porém maior do que a que se teria se não houvesse essa transição para o estado excitado tripleto. Portanto, esse modelo de cinco níveis fornece uma boa descrição do efeito de absorção saturada reversa para a porfirina TPyP.

O valor determinado da primeira hiperpolarizabilidade β da TPyP dissolvida em clorofórmio através da técnica HRS com comprimento de onda da luz incidente igual a 1064 nm é duas ordens de grandeza maior que a do PNA dissolvido em metanol. Como a TPyP absorve em 532 nm e o sinal de HRS é desse mesmo comprimento de onda, o sinal de HRS medido ficaria subestimado se não tivéssemos considerado isso nos cálculos.

Atingimos o objetivo deste trabalho. Sugerimos que estudo semelhante ao que fizemos para a TPyP seja estendido às outras porfirinas para podermos determinar a influência de íons metálico centrais e de grupos periféricos, ligados tanto aos

mesocarbonos quanto aos carbonos dos grupos pirrólicos sobre esses parâmetros espectroscópicos. Julgamos a caracterização óptica das outras porfirinas ser de grande relevância dado tanto para suas aplicações em tecnologia, como em limitação óptica [2], como pelo seu uso em medicina, no caso da terapia fotodinâmica (PDT) [3].

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] C. R. Mendonça, *Dinâmica de não linearidades ópticas em macromoléculas e oligômeros.* Tese de doutorado apresentada ao IFSC/USP (2000)

[2] N. M. Barbosa Neto, *Limitação óptica em complexos de porfirina e metaloporfirinas,* Dissertação de mestrado apresentada ao IFSC/USP (2001).

[3] V. S. Bagnato, C. Kurachi, C. Melo, J. Ferreira and G. Cestari, *"PDT in Brazil"*, Photodynamics News **4**, 2 (2001).